

高温気相中における  
酸化アルミニウム生成反応モデルの研究  
(A study on the reaction model for the formation of  
aluminum oxide in the high-temperature gas-phase)

2021年3月

博士(工学)

佐場 雅俊

豊橋技術科学大学



2021 年 3 月 22 日

応用化学・生命工学専攻	学籍番号	第 179402 号	指導教員	小口 達夫
				高島 和則
氏名	佐場 雅俊			

## 論文内容の要旨 (博士)

博士学位論文名	高温気相中における酸化アルミニウム生成反応モデルの研究
---------	-----------------------------

(要旨 1,200 字程度)

アルミニウム粉末の燃焼は、高純度かつ微小な酸化アルミニウム粒子を容易に合成できることから酸化アルミニウム粉末合成方法の 1 つとして利用されている。生成する酸化アルミニウム微粒子の物性はアルミニウムが燃焼する様々な条件により左右される。しかしながら、所望の物性を満たす最適な反応条件を模索することはコスト・時間・安全性の観点から容易ではない。この問題を解決する手段として、詳細化学反応モデルを用いた燃焼反応シミュレーションが考えられる。詳細化学反応モデルに必要な反応速度定数は実験により測定された値、もしくは量子化学計算によって推定・算出された値が通常用いられる。残念なことにアルミニウムの燃焼反応についての、特に燃焼反応で重要な 2000 K を超える高温における反応速度定数測定はまったくおこなわれていない。また量子化学計算による検討も少数の反応系についておこなわれているにすぎない。すなわち酸化アルミニウム合成において用いることが可能な詳細化学反応モデルは存在しないのが現状である。

そこで本研究では、量子化学計算を活用し起こりうる素反応を網羅的に検討することでアルミニウム気相燃焼についてのユニバーサルな詳細反応モデルを構築することを目標とした。始めに  $O_2 / CO_2 / H_2O$  を酸化剤として想定し、アルミニウム気相燃焼において起こりうる約 30 の反応ダイアグラムについて量子化学計算を活用して構築した。そして得られたデータへ RRKM 理論を適用することで各反応経路の任意温度・任意圧力における反応速度定数を算出した。実験値の存在する  $Al + O_2$ 、 $AlO + O_2$ 、 $Al + CO_2$ 、 $Al + H_2O$  については反応速度定数の比較をおこない、量子化学計算の計算精度の範囲内でよく一致していることを確認した。構築した詳細化学反応モデルは、反応シミュレーションに用いてその挙動を検証した。様々な反応条件における反応経路、反応生成物組成、酸化アルミニウム生成時間を既報の実験結果と比較することで、反応系内に  $O_2$  が十分存在する場合にはどのような反応温度であっても、反応系内に  $O_2$  が全く存在しない場合でも反応温度が 1400 K 以上であれば、現実的な挙動を示すことを確認した。同様に流体シミュレーションに用いることで、流体シミュレーション中での反応挙動や計算時間、計算安定性について検証し、その実用性を確認した。

本研究の結果、アルミニウム気相燃焼反応についての高精度かつ実用的なユニバーサル詳細化学反応モデルを構築することができた。



Date of Submission (month day, year) : March 22<sup>nd</sup>, 2021

Department of Applied Chemistry and Life Science	Student ID Number D179402	Supervisors Tatsuo Oguchi Kazunori Takashima
Applicant's name Masatoshi Saba		

**Abstract (Doctor)**

Title of Thesis	A study on the reaction model for the formation of aluminum oxide in the high-temperature gas-phase
-----------------	---

Approx. 800 words

Combustion of aluminum powder is used as one of the production methods for aluminum oxide powder because it can easily synthesize high-purity and fine aluminum oxide particles. The physical properties of the produced aluminum oxide particles depend on various combustion conditions. Unfortunately, it is not easy to find the optimum combustion conditions that produce aluminum oxide powder with the desired physical properties from the viewpoint of cost, time, and safety. As a means to solve this problem, there is a combustion simulation using a detailed chemical kinetic model. Generally, the reaction rate coefficients required for the detailed chemical kinetic model are values measured by the experiments or values estimated and calculated by quantum chemical calculation. Unfortunately, particularly important reaction rate coefficients above 2000 K about aluminum combustion have not been measured. Besides, studies by quantum chemical calculation have been performed only on a small number of reaction systems. That is to say, at present, there is no detailed chemical kinetic model that can be used for the production of aluminum oxide powder.

Therefore, in this study, I aimed to construct a universal detailed chemical kinetic model for aluminum gas-phase combustion by comprehensively examining possible elementary reactions using quantum chemical calculations. First, assuming  $O_2 / CO_2 / H_2O$  as an oxidant, approximately 30 possible reaction diagrams for aluminum gas-phase combustion were constructed using quantum chemical calculations. Then, by applying the RRKM theory to the obtained data, the reaction rate coefficients of each elementary reaction path at arbitrary temperature and pressure were calculated. For  $Al + O_2$ ,  $AlO + O_2$ ,  $Al + CO_2$ , and  $Al + H_2O$ , the calculated reaction rate coefficients were compared with the experimental values and were matched well with them within the calculation accuracy of the quantum chemical calculation. This detailed chemical kinetic model was used for reaction simulation to validate its reaction behavior. By comparing the simulation results with the experimental results, this detailed chemical kinetic model was confirmed to behave realistically in any combustion environment if the reaction temperature is 1400 K or higher. Similarly, by using this detailed chemical kinetic model in a fluid simulation, the reaction behavior, the calculation time, and the calculation stability were validated, and the practicality of this detailed chemical kinetic model was confirmed.

As a result of this study, a highly accurate and practical universal detailed chemical kinetic model for the aluminum gas-phase combustion was constructed.



# 目次

論文要旨	i
論文要旨(英文)	iii
目次	v
略称リスト	ix
第 1 章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-2 アルミニウム粒子の燃焼プロセス	2
1-3 アルミニウム燃焼の詳細化学反応モデル	5
1-4 研究目的	5
第 2 章 原理	7
2-1 量子化学計算	7
2-1-1 Hartree-Fock 法	7
2-1-2 密度汎関数法	7
2-1-3 混成汎関数	7
2-1-4 基底関数	8
2-1-5 CBS-QB3 法	8
2-1-6 振動解析	9
2-1-7 構造最適化	9
2-2 反応ダイアグラム	10
2-3 スピン多重度とスピン許容・禁制遷移	10
2-4 Arrhenius 式	11
2-5 反応速度論	12
2-5-1 遷移状態理論	12
2-5-2 変分型遷移状態理論	12
2-5-3 トンネル効果	12
2-6 単分子反応理論	13
2-6-1 Lindemann 機構	13
2-6-2 RRKM 理論	13
2-7 Chemkin フォーマット	14
2-8 数値流体力学	16
2-8-1 Reynolds 平均 Navier-Stokes 方程式	16
2-8-2 乱流モデル	16
2-8-3 渦消散コンセプトモデル	17
2-9 用いた計算プログラム	17

# 目次

2-9-1 Gaussian 09 Rev. C.01 プログラム	17
2-9-2 Reaction plus ver. 1.0 プログラム	18
2-9-3 GPOP Rev. 2013.07.15m10 プログラム	18
2-9-4 SSUMES Rev. 2018.06.14m5 プログラム	18
2-9-5 CHEMKIN-PRO 17.1 プログラム	18
2-9-6 FLUENT 15.0~2019R3 プログラム	18
第 3 章 研究方法	21
第 4 章 Al/O <sub>2</sub> 反応系	37
4-1 安定構造と燃焼エンタルピーダイアグラム	37
4-2 反応ダイアグラムと反応速度定数	39
4-2-1 AlO を中間体とする反応系の計算結果	39
4-2-2 AlO <sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果	40
4-2-3 AlO <sub>3</sub> を中間体とする反応系の計算結果	40
4-2-4 Al <sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果	40
4-2-5 Al <sub>2</sub> O を中間体とする反応系の計算結果	40
4-2-6 Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果	41
4-2-7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を中間体とする反応系の計算結果	41
4-2-8 Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> を中間体とする反応系の計算結果	42
4-2-9 Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> を中間体とする反応系の計算結果	42
4-2-10 さらなる量体化過程	42
4-2-11 反応ダイアグラムから想定される反応経路	43
4-3 反応速度定数の計算値と実験値との比較	43
4-4 構築した詳細化学反応モデルと反応計算による分析	44
4-4-1 平衡計算結果との比較	44
4-4-2 酸化アルミニウム生成時間	47
4-4-3 反応経路分析	47
4-5 結論	48
第 5 章 Al/CO <sub>2</sub> 反応系	89
5-1 安定構造	89
5-2 反応ダイアグラムと反応速度定数	89
5-2-1 AlCO <sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果	89
5-2-2 AlCO <sub>3</sub> を中間体とする反応系の計算結果	90
5-2-3 Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果	90

# 目次

5-2-4 $\text{Al}_2\text{CO}_3$ を中間体とする反応系の計算結果	90
5-2-5 $\text{Al}_2\text{CO}_4$ を中間体とする反応系の計算結果	90
5-2-6 量体化過程	91
5-2-7 反応ダイアグラムから想定される反応経路	91
5-3 反応速度定数の計算値と実験値との比較	92
5-4 構築した詳細化学反応モデルと反応計算による分析	92
5-4-1 平衡計算結果との比較	92
5-4-2 酸化アルミニウム生成時間	94
5-4-3 反応経路分析	95
5-5 結論	95
第6章 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ 反応系	115
6-1 安定構造	115
6-2 反応ダイアグラムと反応速度定数	116
6-2-1 $\text{AlOH}$ を中間体とする反応系の計算結果	116
6-2-2 $\text{AlO}_2\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果	116
6-2-3 $\text{AlO}_3\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果	116
6-2-4 $\text{Al}_2\text{OH}$ を中間体とする反応系の計算結果	117
6-2-5 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果	117
6-2-6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果	117
6-2-7 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果	117
6-2-8 $\text{AlOH}_2$ を中間体とする反応系の計算結果	118
6-2-9 $\text{AlO}_2\text{H}_2$ を中間体とする反応系の計算結果	118
6-2-10 $\text{AlO}_3\text{H}_2$ を中間体とする反応系の計算結果	118
6-2-11 $\text{Al}_2\text{OH}_2$ を中間体とする反応系の計算結果	119
6-2-12 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2$ を中間体とする反応系の計算結果	119
6-2-13 $\text{AlO}_3\text{H}_2$ を中間体とする素反応の計算結果	119
6-2-14 量体化過程	119
6-2-15 反応ダイアグラムから想定される反応経路	121
6-3 反応速度定数の計算値と実験値との比較	122
6-4 構築した詳細化学反応モデルと反応計算による分析	122
6-4-1 平衡計算結果との比較	122
6-4-2 酸化アルミニウム生成時間	130
6-4-3 反応経路分析	131
6-5 結論	131

# 目次

第 7 章 計算流体力学	191
7-1 風洞中におけるアルミニウム 1 粒子燃焼	191
7-2 火炎中におけるアルミニウム粉末燃焼	192
7-3 結論	193
第 8 章 総括	205
参考文献	207
謝辞	
付録	

## 略称リスト

---

CBS	Complete Basis Set	完全基底系
CFD	Computational Fluid Dynamics	計算流体力学
GGA	Generalized Gradient Approximation	一般化勾配近似
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate	固有反応座標
LCAO 法	Linear Combination of Atomic Orbitals	原子軌道による線形結合法
LDA	Local Density Approximation	局所密度近似
MDM	Melt Dispersion Mechanism	溶融分散メカニズム
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon	多環芳香族炭化水素
PSR	Perfectly Stirred Reactor	完全混合反応器
RANS	Reynolds-Averaged Navier-Stokes	Reynolds 平均 Navier-Stokes
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus	
ROP	Rate of Production	生成消費速度
TST	Transition State Theory	遷移状態理論
VTST	Variational TST	変分型遷移状態理論



# 第1章 緒論

---

本章では研究の背景を述べ、先行研究からの情報を記載する。

## 1-1 研究背景

酸化アルミニウム粉末は安定・安価・無害であり、硬度・放熱性・誘電性などの特徴的な物性を持つことから工業材料として様々に使用されて<sup>[1-4]</sup>いる。酸化アルミニウム粉末の製造方法には粉砕、アルミニウム燃焼、前駆体熱分解など<sup>[4-7]</sup>がある。この中でもアルミニウム燃焼はマイクロメートルサイズの酸化アルミニウム粉末を比較的容易に得られるという特徴があるため注目されている。

アルミニウム燃焼には、大きな燃焼熱、高い還元力、短い燃焼時間などの特徴があるため、複合固体推進剤、水素生成、CO<sub>2</sub> 雰囲気中のエネルギー源としても研究されて<sup>[7-69]</sup>いる。これらの目的のためにアルミニウムを安全かつ効率的に燃焼させるには、燃焼状態に応じた適切な燃焼制御をおこなう必要がある。しかし、点火からミリ秒オーダーの燃焼時間<sup>[8,12,47,48,53,68-71]</sup>で 3000 K 近くの燃焼温度に達する<sup>[11-13,61,72]</sup>ことが典型的なアルミニウム燃焼場に適用できる分析方法は少なく、燃焼状態を適切に観測することが難しいのが現状である。このような場合には計算流体力学 (Computational Fluid Dynamics, CFD) による解析が効果的であり、その CFD を実施するためにはアルミニウム燃焼メカニズムを解明する必要がある。

アルミニウム燃焼メカニズムとしては拡散プロセスによる固気・液気反応とアルミニウム蒸気の燃焼による気気反応とが提案されている。これらのメカニズムは排他的ではないものの、燃焼条件によってはどちらかのメカニズムが優勢になりえる。大気圧で酸化アルミニウム粉末を生成するようなアルミニウム燃焼条件下では気相反応が支配的であると考えられるため、本研究では気相反応に焦点を当てることとした。

気相反応は詳細化学反応モデルによって表すことができる<sup>[73]</sup>ことが示されている。詳細化学反応モデルは素反応の反応速度定数とそれらに関与する反応生成物の熱物性とから成り立っており、特にエンジンにおける着火特性や有害物質生成挙動などをシミュレートする炭化水素系燃料の燃焼分野において多く研究されて<sup>[例えば 74]</sup>いる。詳細化学反応モデル構築に必要な反応速度定数や熱物性は実験によって得られることが多い。アルミニウム燃焼において、熱物性については多くの分子種について実験的・理論的報告がなされている。一方定量的観測の難しさから、反応速度定数については十分な燃焼解析を実施することができる規模の網羅的な実験的・理論的報告はおこなわれていない。

そこで本研究では、酸化アルミニウム製造シミュレーションに用いるための、アルミニウム気相燃焼についての詳細化学反応モデルを、量子化学計算と反応速度理論とを用いて網羅的に構築することとした。

## 1-2 アルミニウム粒子の燃焼プロセス

アルミニウム粒子は  $O_2$ <sup>[12,45-48,75,76]</sup>、 $CO_2$ <sup>[12,23,45-49,69,76]</sup>、 $H_2O$ <sup>[12,23,46-52,57,58,76,77]</sup>それぞれの雰囲気下で点火・燃焼しうることが実験的に確認されている。アルミニウム粒子燃焼において起こりうるおおよその現象は Fig. 1-2-1<sup>[14]</sup>にまとめて図示されている。アルミニウム粒子の燃焼は、(1)点火前の加熱による応答、(2)点火メカニズム、(3)燃焼中の液相反応、(4)燃焼中の気相反応、(5)燃焼生成物への凝縮、といった各段階について研究がおこなわれている。以下に各段階における概要について述べる。

### (1) 点火前の加熱による応答

アルミニウム粒子は点火温度に到達して燃焼が開始・維持されるまでに加熱過程を経る。この過程で起こりうる変化として、表面酸化物層の成長および結晶相変化およびアルミニウム融解に伴う体積変化、があげられて<sup>[8,12,18,24,49,61,78]</sup>いる。これらの現象はマイクロメートルサイズより大きいアルミニウム粒子に対しては小さな影響しか及ぼさないが、サブマイクロメートルサイズのアルミニウム粒子に対しては点火の決定的な原因になりうる。また加熱速度が極度に大きい場合には溶融分散メカニズム(Melt Dispersion Mechanism、MDM)<sup>[16-18,24,53,54]</sup>によってアルミニウム粒子がナノクラスターにまで分裂する。

### (2) 点火メカニズム

アルミニウム粒子の点火メカニズムはいずれかの要因で保護的な表面酸化物層が除去されることに起因する。マイクロメートルサイズより大きいアルミニウム粒子においては粒子温度が酸化アルミニウムの融点を超えて表面酸化物層が融解することが点火の原因である<sup>[8,12,33,45,52-55,61,79]</sup>とされている。一方サブマイクロメートルサイズのアルミニウム粒子においては、(1)で記載したとおり、表面酸化物層の成長および結晶相変化、もしくはアルミニウム融解に伴う体積変化、もしくはMDMが表面酸化物層の破壊ひいては点火の原因であるとされている。アルミニウム粒子が小さくなるにつれて点火温度が酸化アルミニウム融点の 2328 K からアルミニウム融点の 933 K まで低下していく現象<sup>[8,18,32,51-54,58,61]</sup>はこの表面酸化物層除去メカニズムに起因している。

### (3) 燃焼中の液相反応

燃焼中のアルミニウムは点火温度そして火炎温度がアルミニウムの融点を上回るため液相になっている。アルミニウム粒子燃焼の液相反応における特徴の一つは液相分離<sup>[11,34]</sup>である。酸化剤分子もしくは亜酸化物分子が気相拡散によって燃焼中の粒子表面にたどり着いた場合、表面反応を経由してアルミニウム液相内へ溶け込むことができる。この溶存酸素量がある程度以上になると液相分離が発生し、部分的にアルミニウム蒸発速度が変化することで、火炎の非対称化や輝度変動、燃焼粒子飛跡変動を引き起こす。

アルミニウム粒子燃焼の液相反応におけるもう一つの特徴は **Oxide** キャップの形成 [8,10-15,33,45,61,64,80]である。アルミニウム燃焼によって生成する酸化アルミニウムは、アルミニウム粒子燃焼の火炎温度が酸化アルミニウムの融点を上回っていることから液相として存在しうる。初期酸化膜の融解集合、気相拡散による粒子表面への酸化物堆積、過剰な溶存酸素による酸化物析出、などによってアルミニウム粒子表面に堆積した酸化物は、表面張力の違いからアルミニウムと混和せずにキャップ状の液相として存在し続ける。**Oxide** キャップはアルミニウムと全く異なる物性を持つため、アルミニウム粒子燃焼はより不均一となる。なお **Oxide** キャップとアルミニウムとの間の反応は確認されていない[33]。

#### (4) 燃焼中の気相反応

極微粒子[51]である場合や極高圧[12,51-53]である場合を除き、アルミニウム粒子燃焼の火炎温度はアルミニウムの沸点を上回っているため、アルミニウム燃焼粒子周囲にアルミニウム蒸気の気相燃焼火炎が形成される。さらに粒径がサブマイクロメートルより小さい場合を除き、アルミニウム粒子燃焼へ炭化水素燃料液滴燃焼モデルおよび  $d^n$  則を適用すると良い一致を示す[8,14-16,19,47,55,61-64,70,81]ことから、アルミニウム粒子燃焼は気相燃焼によって主に駆動されているといえる。アルミニウム燃焼火炎は短時間で高温に達して完了してしまうため分析方法が限られており、燃焼火炎中の生成物分析方法として適用が報告されているのは分光法[9-12,19-27,72,75,82-91]と質量分析法[42,54,92,93]のみである。分光法では火炎中の分子を直接検出することができるものの、Al(394.4 nm、396.1 nm)、AlO(440 nm ~ 540 nm 間に複数)、AlOH(幅広く可視光全域)以外の分子については報告されていない。質量分析法ではAl、AlO、AlO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HAl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、HAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、AlO<sub>3</sub>H<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>7</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>6</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>9</sub> など多様な分子の検出が報告されており反応経路の特定に活用されているものの、定量的な議論は難しい。

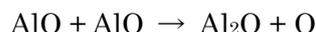
以下に各酸化剤による反応経路を、分光法と質量分析法とによる分析結果に基づいてまとめる。なおアルミニウム粒子燃焼環境下におけるアルミニウム蒸気はAl原子である[94]とされている。Alの基底状態<sup>2</sup>Pには2つのスピン-軌道状態(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>、<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)があり反応性が異なる[66,95,96]が、アルミニウム粒子燃焼環境においてはその差は小さいとされる。

##### ・ Al と O<sub>2</sub> との気相反応

AlがO<sub>2</sub>のみと反応する場合、Al、AlO、Al<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が気相反応生成物として報告されている。AlO<sub>2</sub>は極めて不安定である[21,66,75,84,97]とされ、AlO<sub>3</sub>の生成は報告されていない[86]。また気相中ではAlOやAl<sub>2</sub>Oなどの小分子のみが安定的であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などといった気相酸化アルミニウムは、気相反応生成物が酸化アルミニウム液滴に至るまでに一時的に経由する寿命が非常に短い中間生成物と考えられて[31-33,61,65,81,98,99]いる。反応の第一段階としては下記素反応が提案されて[21,35,66,84,87,96]いる。



続く第二段階としては下記素反応が提案されて<sup>[33,62,83,87]</sup>いる。ここでの Al は液相とも気相ともされている。



以降、酸化アルミニウム凝縮へ至るまでの各段階の反応経路についての報告は見つけることができなかった。

#### ・ Al と CO<sub>2</sub> との気相反応

Al が CO<sub>2</sub> のみと反応する場合、Al、AlO が気相反応生成物として報告されている。AlCO<sub>2</sub> は極めて不安定である<sup>[100]</sup>とされている。燃焼火炎の様子は Al と O<sub>2</sub> との反応の場合とあまり変わらない<sup>[45]</sup>とされている。反応の第一段階としては下記素反応が提案されて<sup>[32,35]</sup>いる。



以降、酸化アルミニウム凝縮へ至るまでの各段階の反応経路についての報告は見つけることができなかった。

#### ・ Al と H<sub>2</sub>O との気相反応

Al が H<sub>2</sub>O のみと反応する場合、Al、AlO、AlOH が気相反応生成物として報告されている。AlOH<sub>2</sub> は極めて不安定である<sup>[23,58,77]</sup>とされている。反応の第一段階としては下記素反応が提案されて<sup>[57-62,98]</sup>いる。



以降、酸化アルミニウム凝縮へ至るまでの各段階の反応経路についての報告は見つけることができなかった。

### (5) 燃焼生成物への凝縮

O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、それぞれの雰囲気下におけるアルミニウム粒子燃焼の凝縮生成物としては酸化アルミニウムのみが報告されて<sup>[6-9,11,15,45,65,80]</sup>いる。CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O の存在下でも水酸化アルミニウムや水酸化酸化アルミニウム、炭酸アルミニウムなどの生成が観察されていないのは、アルミニウム粒子の燃焼温度がそれぞれの熱分解温度よりはるかに高いためと考えられる。

また生成される酸化アルミニウム粒子の大きさは原料アルミニウム粒子の大きさに左右されず、はるかに小さい<sup>[7,9,26,61,80,101]</sup>ことが多い。通常は融解合着してサブマイクロメートルサイズの一塊になっていることのほうが多いが、条件によってはナノメートルサイズの一次粒子とそれらが多数連結した二次粒子、といったすす粒子と類似した凝集体が観察される<sup>[7,9,80,101]</sup>こともある。これは均一核生成による気相からの凝縮が酸化アルミニウム一次

粒子生成の主経路であることを示している。この際放出される熱量はアルミニウム燃焼の中で大きい割合を占める<sup>[15,31,65]</sup>とされており、広い範囲で反応系温度を酸化アルミニウム沸点に保つ効果<sup>[53,53,81]</sup>がある。

### 1-3 アルミニウム燃焼の詳細化学反応モデル

アルミニウム燃焼の詳細化学反応モデルは数例<sup>[28-33,60-67,81,99,102,103]</sup>が報告・検証されている。報告されている詳細化学反応モデルは、反応過程の序盤(Al 原子から Al<sub>1</sub> つが含まれる分子まで、AlO、AlCO<sub>2</sub>、AlOH など)については実測された反応速度定数を採用し、反応過程の中盤・終盤(Al<sub>2</sub> つ以上が含まれる分子から酸化アルミニウム液滴になるまで、Al<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> など)については何らかの仮定・理論を用いて反応経路・反応速度定数を推定することでアルミニウム燃焼を表現できるように構築されている。このようにして半経験的に構築された詳細化学反応モデルは適用範囲が限定され、妥当性評価および系統的な改善が困難となり、新たな反応系に対する拡張性に欠ける<sup>[104]</sup>こととなる。この問題は、化学反応をマルチスケールモデリング科学として捉え原子 1 粒 1 粒の挙動を物理的な根拠に基づいた素反応過程として表現することで、原理的には解決する<sup>[73]</sup>ことができる。この境地こそが詳細化学反応モデルが目指すべき理想の状態であり、持つべき本来の意義である。この特徴を備える詳細化学反応モデルを”ユニバーサル”な詳細化学反応モデルという<sup>[104]</sup>。現状のアルミニウム燃焼詳細化学反応モデルにおいては、具体的には下記の問題を解決する必要がある。

- (1) 実際の燃焼条件とはかけ離れた低温・低圧で測定された反応速度定数を採用している。  
このようにして得られた反応速度定数を実際の燃焼条件へ外挿して用いることがどれほど妥当であるか保障されていない。
- (2) 採用されている反応経路が網羅的でない。
- (3) 結合/解離過程におけるポテンシャルエネルギーカーブ、反応ダイアグラム、RRKM 計算、などの現代的反応速度定数算出要素を採用しておらず、反応速度定数の推定精度が低い。

### 1-4 研究目的

アルミニウム燃焼による酸化アルミニウム製造へ適用すべく、本研究では量子化学計算に基づいてアルミニウム酸化反応素過程の探索をおこない任意の反応温度・圧力における各素反応の速度定数を網羅的に算出しユニバーサルな詳細化学反応モデルの構築をおこなう。得られた詳細化学反応モデルは反応シミュレーションおよび CFD へ適用し、実験結果と比較することで妥当性を評価する。

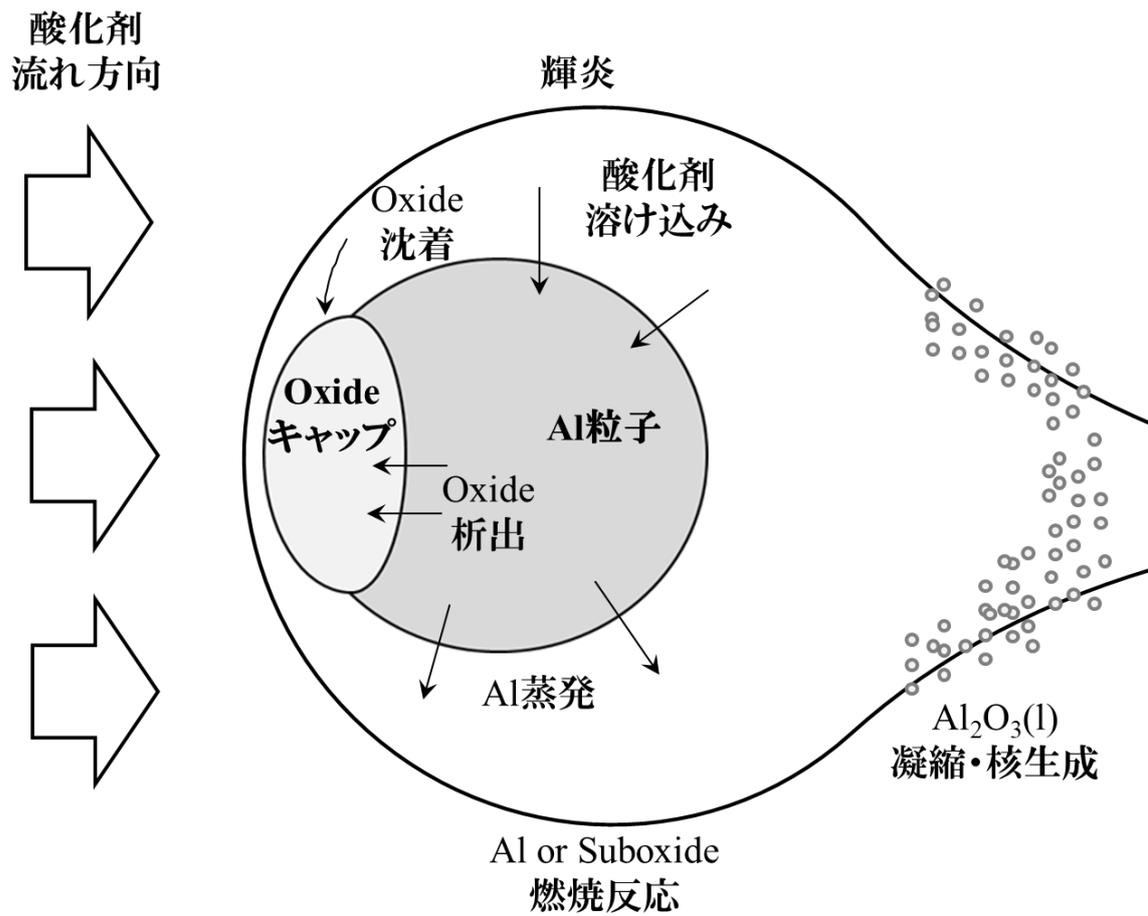


Fig. 1-2-1  
アルミニウム粒子燃烧スキーム  
参考文献<sup>[14]</sup>参照

## 第 2 章 原理

---

本章では、本研究で用いた計算プログラム・計算手法およびその中で使用されている計算原理・化学理論を記載する。

### 2-1 量子化学計算

#### 2-1-1 Hartree-Fock 法

ミクロな世界における電子や分子の挙動は量子力学の最も基礎となる Schrödinger 方程式に従っている。量子化学計算をおこなうということは Schrödinger 方程式を解いて系の量子状態を表す波動関数を得ることに等しい。この Schrödinger 方程式を量子化学計算に向けて解きやすくするために大きく 4 つの近似(Born-Oppenheimer 近似、非相対論近似、単一 Slater 行列の使用、平均場近似)を適用するのが Hartree-Fock 法である。Hartree-Fock 法は最もシンプルな非経験的電子状態計算であり、すべてのより発展的な量子化学計算の基礎となっている。しかしながら Hartree-Fock 法では反平行スピンを持った 2 電子間の相関や多電子間の相関を考慮することができないためエネルギーの計算精度はあまり良いものではない。これは導出時に適用した近似の影響であり、真のエネルギーとの差のことを電子相関と呼ぶ。この電子相関を考慮できるように Hartree-Fock 法を元に様々な手法が考案されており今日もっとも信頼されている計算手法は結合クラスター法を用いる CCSD(T) であるが、極めて多大な演算時間と記憶容量を要する欠点がある。<sup>[104-106]</sup>

#### 2-1-2 密度汎関数法

量子化学計算において Hartree-Fock 法のように分子軌道を変数とするのではなく、電子密度を変数とすると計算上の取り扱いが格段に楽になる。この手法を密度汎関数法という。導出に近似を適用しないこと、また電子密度の表現の仕方によって電子相関を考慮に入れることができること、から Hartree-Fock 法およびそれらの発展形による量子化学計算と比べて小さい計算量で高い計算精度を示すことができるとされている。一方で、電子密度がどのようになるべきかについては何の情報もないため、よりよい電子密度の表現方法を目指して様々な試行錯誤がおこなわれている。<sup>[107]</sup>

#### 2-1-3 混成汎関数

密度汎関数法において電子密度を算出する場合、有効ポテンシャルを外部相互作用として持つ仮想的な独立粒子系の 1 粒子波動関数を与える Kohn-Sham 方程式を解く。この際電子と相互作用する有効ポテンシャルは原子核の正電場、電子間のクーロン反発静電ポテンシャル、交換相関ポテンシャルに分解することができる。この中で正確に導出できないのは交換相関ポテンシャルである。そこで一様電子ガスにおける交換相関ポテンシャルを

出発点として導出する局所密度近似(Local Density Approximation、LDA)や、LDA を電荷密度勾配によって補正した一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation、GGA)を用いて計算をおこなうことが多い。<sup>[105,107]</sup>

さらに、Hartree-Fock 法であれば厳密に扱うことができる交換項を交換汎関数と一定の割合で混合することでより計算精度を高めることが可能となる。この方法によって構築される汎関数のことを混成汎関数と呼ぶ。その中でも B3LYP 混成汎関数は Hartree-Fock 法と同程度の計算量で Hartree-Fock 法を上回る計算精度を示すために量子化学計算においてもっとも利用されている混成汎関数である。B3LYP 混成汎関数は Hartree-Fock 交換積分と LDA 交換相関汎関数および GGA 交換相関汎関数(B88 交換汎関数・LYP 相関汎関数)とを 3 つのパラメータを用いて混合している。この混合率は数十種類の原子や小分子からなる G2 ベンチマークセットの物性値を再現するようにフィッティングされている。<sup>[104]</sup>

本研究においては、主にこの B3LYP 混成汎関数を用いて分子構造の初期検討をおこなった。反応速度定数計算に用いる分子構造にはより高精度な CBS-QB3 法を適用した分子データを用いた。また B3LYP ではうまく評価がおこなえない分子には他の混成汎関数の中から  $\omega$ B97X-D を適用し、それでもうまく評価がおこなえない分子には他の混成汎関数の中から M06-2X を適用した。<sup>[104]</sup>

#### 2-1-4 基底関数

Hartree-Fock 法や密度汎関数法を用いて量子化学計算をおこなう際に、分子軌道をあらかじめ想定しておきその自由度を制限することで計算量を削減することができる。この方法に用いる関数のセットを基底関数、この方法を基底関数展開とよぶ。<sup>[108]</sup>いかなる基底関数であっても無限に束ねることで完全基底系となり分子軌道を完全に再現することができるようになるが、現実的な話ではない。そのためいかに少ない関数・計算量でいかに正確に分子軌道を表現できるかを競って数多くの基底関数が研究されている。

原子の集合体が分子であることを出発点として、原子軌道を基底関数とした線形結合によって分子軌道をあらわす方法を原子軌道による線形結合法(Linear Combination of Atomic Orbitals method、LCAO 法)と呼ぶ。計算速度改善のため、基底関数として用いるべき原子軌道を複数の Gauss 型関数にて近似することが一般的におこなわれる。このように構築される基底関数の中でも良く用いられているのは Pople らによるものと Dunning らによるものである。本研究ではより計算速度の速い Pople らによる基底関数を用いることとし、その中からトリプルゼータ型のスプリットバレンス基底関数に分極関数を追加した 6-311G(d,p)を計算に用いることとした。<sup>[106]</sup>

#### 2-1-5 CBS-QB3 法

B3LYP の計算精度はいわゆる化学的精度(実験値と比べて±数 kcal/mol、すなわち±数十 kJ/mol)に対して不十分である。そのためより高精度な計算方法として CBS-QB3 法を適用

した。完全基底系(Complete Basis Set、CBS)法とは基底系の展開を有限項で打ち切ることに  
よって生じる計算誤差を複数の計算手法を組み合わせることで外挿補正したもの<sup>[104,106]</sup>で  
ある。CBS 法の 1 種である CBS-QB3 法を構成する計算ステップを Table 2-1-5-1 に示す。

Table 2-1-5-1 CBS-QB3 法の成分

No.	ステップ	計算手法/基底関数
1	構造最適化、振動解析	B3LYP/CBSB7
2	一点計算	CCSD(T)/6-31+G(d')
3	一点計算	MP4SDQ/CBSB4
4	一点計算	MP2/CBSB3

CBS-QB3 法の長所は比較的少ない計算量で化学的精度を達成することができる点である。  
一方で下記のような分子に対しては高い計算精度が得られなくなり、本研究においては活  
性化エネルギーが負となる非現実的な計算結果を導くケースが発生している。(特に活性化  
エネルギーが小さい化学種において)

- (1)計算精度によって構造が大きく異なるような分子。(構造最適化とエネルギー計算とで  
計算精度が異なるため)
- (2)構造最適化に用いられる B3LYP/CBSB7 では正しく評価しにくい分子。(長距離相互  
作用が重要な分子など)

## 2-1-6 振動解析

Born-Oppenheimer 近似を適用した量子化学計算では原子を動かないものとしているた  
め、計算中に分子振動が考慮されない。しかし平衡状態においてならばポテンシャルエネ  
ルギー面について一次微分すると力の定数を、二次微分すると振動数を算出することがで  
き、その分子のポテンシャルエネルギー面に対する性質、赤外スペクトルやラマンスペク  
トル、全エネルギーに対するゼロ点振動補正と熱エネルギー補正、エンタルピーやエント  
ロピーなどの熱力学関数、などの有用な情報が得られる。<sup>[105]</sup>

ある分子構造に対し振動解析をおこなって得られた振動数がすべて実数であれば、ポテ  
ンシャルエネルギー面の曲率がすべて正であり分子構造がどのように変化してもエネルギ  
ーは上昇することを意味するため、その構造は安定構造であることが分かる。また虚数  
を取る振動数が 1 つしか存在せずその方向の分子構造の変化にともなってエネルギーが減少  
する場合、ポテンシャルエネルギー面上の鞍点に位置することを意味しその構造は遷移状  
態であることが分かる。<sup>[105]</sup>

## 2-1-7 構造最適化

反応ダイアグラムを構築するには反応入口・反応出口・所望の安定構造・安定構造同士

をつなぐ遷移状態、これらを必要なだけ探索する必要がある。安定構造はポテンシャルエネルギー面上の停留点であり遷移状態はポテンシャルエネルギー面上の第一鞍点である。インプットで指定した分子構造から安定構造もしくは遷移状態までたどり着く操作のことを構造最適化という。<sup>[106]</sup>

Born-Oppenheimer近似を適用した量子化学計算では原子を動かさないものとしており、このままでは分子形状が変化しない。そのためポテンシャルエネルギー面を一次微分することで各原子にかかる力を求めて、その方向に少しずつ原子を動かしていく操作を各原子にかかるすべての力が釣り合うようになるまで繰り返すことで分子構造を最適化する。<sup>[106]</sup>

## 2-2 反応ダイアグラム

反応速度定数を算出するためには、どのような分子が、どのような幾何的形狀変化を経て、どのような分子になるか、の情報が必要となる。分子同士の衝突・解離過程を反応入口・出口として、分子形状の変化を安定構造とそれらをつなぐ遷移状態として表した二次元グラフを反応ダイアグラムという。<sup>[109]</sup>

より上位の概念として、反応途中のあらゆる幾何学的構造に対してポテンシャルエネルギーをプロットしたポテンシャルエネルギー面がある。ある分子形状から別の分子形状への変化についてポテンシャルエネルギー面から必要な最小エネルギー経路だけを抽出しつなぎ合わせると反応ダイアグラムとなる。ポテンシャルエネルギー面は対象分子の分子内自由度の数だけの次元をもつため、原子数の多い分子になるほど算出・描写が困難になる。より厳密な議論をおこなうためにはこのポテンシャルエネルギー面を元に反応分子系がどのような運動をするか考える必要があるが、反応ダイアグラムを元にしても実用上十分な反応速度定数算出精度が得られる。<sup>[44]</sup>このため本研究では反応ダイアグラムを元に反応速度定数を算出している。

## 2-3 スピン多重度とスピン許容・禁制遷移

スピン角運動量を  $S$ 、原子・分子の持つ不対電子数を  $n$  としたときスピン多重度  $M$  は式(2-3-1)、式(2-3-2)で表される。

$$M = 2S + 1 \quad (2-3-1)$$

$$S = \frac{n}{2} \quad (2-3-2)$$

式(2-3-1)より不対電子がなく全ての電子が対になっている状態を一重項状態(Singlet state)、不対電子を1つ有している場合は二重項状態(Doublet state)、2つ有している場合は三重項状態(Triplet state)、3つ有している場合は、、、と呼ぶ。分子の有する電子数が偶数であると一重項状態・三重項状態・・・を、奇数であると二重項状態・四重項状態・・・を取り得る。通常基底状態の分子は一重項状態もしくは二重項状態をとるが、まれに一重項状態ではなく三重項状態を基底状態としてとる分子が存在する。一般的には  $O$ 、 $O_2$  がそ

うであり、アルミニウムを含む分子としては  $\text{Al}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{CO}_2$  がそうである。

通常、反応の前後で系内のスピン反転は起こらない。したがって反応物のスピン多重度によって活性錯合体および生成物の取り得るスピン多重度が制限されることになる。具体的な組み合わせを Table 2-3-1 に示す。

Table 2-3-1 反応物と活性錯合体との許容されるスピン多重度の関係

反応中の電子数が偶数になる組み合わせ				反応中の電子数が奇数になる組み合わせ					
一重項	+	一重項	⇔	一重項	一重項	+	二重項	⇔	二重項
一重項	+	三重項	⇔	三重項	三重項	+	二重項	⇔	二重項
三重項	+	三重項	⇔	一重項					
二重項	+	二重項	⇔	一重項・三重項					

この制限が問題となるのは次の場合である。

- (1) 燃焼系のように主反応化学種中に三重項状態分子が含まれる場合、反応に関与する化学種によっては取りえない反応組み合わせが生じてしまう。
- (2) 電子数が奇数の分子 2 つが反応し組変わって別の電子数が奇数の分子 2 つへ変化する場合、一重項活性錯合体(Singlet reaction surface)と三重項活性錯合体(Triplet reaction surface)とのどちらも生成・経由しうる。双方を考慮しなければ正しい反応速度定数を算出することができない。

## 2-4 Arrhenius 式

反応速度定数  $k$  と温度  $T$  との関係は頻度因子の温度依存性を考慮した修正 Arrhenius 式によって式(2-4-1)のように表される。<sup>[110]</sup>

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2-4-1)$$

ここで  $AT^b$  が頻度因子であり、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。縦軸に反応速度定数の対数  $\ln k$  を、横軸に温度の逆数  $1/T$  をとって Arrhenius プロットを作成する場合、修正 Arrhenius 式は式(2-4-2)のように変形される。

$$\ln k = \ln A - b \ln \frac{1}{T} - \frac{E_a}{RT} \quad (2-4-2)$$

本研究ではこの Arrhenius プロット上に算出した反応速度定数を打点し、最小二乗法を用いて修正 Arrhenius 式のパラメータ  $A$ 、 $b$ 、 $E_a$  を決定している。なおフィッティングの際には計算値と修正 Arrhenius 式との Arrhenius プロット上における距離を最小化するようにした。これは計算値と修正 Arrhenius 式との差ではなく比を最小化することを意味し、条件によって数十桁も値が変動する反応速度定数へのパラメータフィッティングを安定しておこなうことに貢献した。

## 2-5 反応速度論

### 2-5-1 遷移状態理論

化学反応における反応物と遷移状態と生成物とのみの情報から分子統計熱力学を活用して反応速度定数を算出するのが遷移状態理論(Transition state theory、TST)である。遷移状態理論によると反応速度定数  $k_{TST}$  は式(2-5-1-1)のように表される。<sup>[110]</sup>

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_{AB} Q_C} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right) \quad (2-5-1-1)$$

ここで  $k_B$  は Boltzmann 定数、 $h$  は Planck 定数、 $Q_{AB} \cdot Q_C$  は反応分子の分子分配関数、 $Q_{TS}$  は遷移状態の分子分配関数、 $E_0$  は反応障壁である。分子分配関数とはある温度において実効的に寄与しうる分子の状態数のことで、分子内の電子・並進・振動・回転運動が独立であるとの仮定の下 4 つの分配関数(電子分配関数、振動分配関数、回転分配関数、単位体積当たりの並進分配関数)の積として評価される。<sup>[110]</sup>

### 2-5-2 変分型遷移状態理論

残念なことに単純な結合開裂反応には明確な反応障壁が存在しないことが多い。このような場合には反応座標上における遷移状態を自由エネルギーのボトルネックとなるような、言い換えると、反応速度定数が最小となるような場所として設定する必要がある。この際に用いられる遷移状態理論を変分型遷移状態理論(Variational TST、VTST)と呼ぶ。VTST に用いるべき適切な遷移状態は温度もしくはエネルギーに依存して変化するため、各条件における反応速度定数を実際に算出しながら反応座標上を探索する必要がある。<sup>[110]</sup>

### 2-5-3 トンネル効果

遷移状態理論では活性錯合体の運動を古典力学で捉えているが本来は量子論的效果を考慮しなければならない。量子論的效果は分子の内部運動によるエネルギー分配と、反応障壁を乗り越える際の挙動、俗に言うトンネル効果、とに影響を与える。トンネル効果とは、ド・ブローイ波長を持つ物質波がエネルギー障壁に衝突した際、指数関数的に減衰しながら障壁内へ浸透していき本来エネルギー的には超えられない障壁をすり抜ける現象のことをいい、質量の小さい水素原子の移動を伴う反応において特に顕著な効果を示す。トンネル効果による影響を取り込むには、遷移状態における反応座標方向の虚数の振動数を  $\nu^\ddagger$  とし反応速度定数に式(2-5-3-1)、式(2-5-3-2)、式(2-5-3-3)いずれかの補正係数を乗ずればよい。<sup>[110]</sup>

$$\text{Winger 補正} \quad \frac{k_{qm}}{k_{cl}} = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \right)^2 \quad (2-5-3-1)$$

$$\text{Shavitt 補正} \quad \frac{k_{qm}}{k_{cl}} = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \right)^2 \left( 1 + \frac{k_B T}{\varepsilon_0} \right) \quad (2-5-3-2)$$

$$\begin{aligned}
 \text{数値積分に基づく} & \quad \frac{k_{qm}}{k_{cl}} = \frac{\int_0^\infty T(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon} \\
 \text{補正係数} & \quad = \frac{\exp(\varepsilon_0/k_B T)}{k_B T} \int_0^\infty T(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon
 \end{aligned}
 \tag{2-5-3-3}$$

## 2-6 単分子反応理論

### 2-6-1 Lindemann 機構

一般的に、単分子の分解過程およびその逆過程(再結合過程)の反応速度定数には圧力依存性が見られる。これは単分子と第三体分子との衝突によるエネルギー授受過程が反応速度を左右しているためであり、この描像を Lindemann 機構と呼ぶ。この Lindemann 機構に基づいた反応式は式(2-6-1-1)、式(2-6-1-2)のようになる。<sup>[109]</sup>



ここで AB は反応分子、AB\*は活性分子、M は第三体である。定常状態近似を活性分子 AB\*に適用すると反応速度定数  $k_{uni}$ は式(2-6-1-3)のようになる。<sup>[109]</sup>

$$\frac{d[AB]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} [AB] = k_{uni} [AB]
 \tag{2-6-1-3}$$

$[M] \rightarrow 0$  の時  $k_{uni} \rightarrow k_1 [M]$ 、 $[M] \rightarrow \infty$  の時  $k_{uni} \rightarrow k_1 k_2 / k_{-1}$  となり、第三体 M が全圧に比例するとすれば  $k_{uni}$  の圧力依存性が説明できることとなる。<sup>[109]</sup>

### 2-6-2 RRKM 理論

Lindemann機構は衝突によるエネルギー分配プロセスを一切考慮していないため、算出される反応速度定数は定量性に乏しい値であった。これを改良する取り組みとして反応分子のミクロな物理的性質を衝突活性化機構の中に顕に取り込むことで定量的な反応速度定数を算出可能としたのがRRKM理論(Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)である。<sup>[109]</sup>

RRKM理論ではあるエネルギー  $\varepsilon$  における分子反応速度定数  $k(\varepsilon)$  は式(2-6-2-1)で与えられる。<sup>[110]</sup>

$$k(\varepsilon) = \frac{W^\ddagger(\varepsilon^\ddagger)}{h\rho(\varepsilon)}
 \tag{2-6-2-1}$$

ここで  $\varepsilon^\ddagger$  は遷移状態におけるエネルギーであり、反応の閾エネルギーを  $\varepsilon_0$  とすると  $\varepsilon \geq \varepsilon_0$  と等しい。 $\rho(\varepsilon)$  は分子の状態密度、 $W^\ddagger(\varepsilon^\ddagger)$  はエネルギー  $\varepsilon^\ddagger$  における遷移状態の状態和(基底状態からの状態密度の積分値)である。ある圧力における反応速度定数は  $k(\varepsilon)$  に定常状態のエネルギー分布  $g(\varepsilon)$  をかけて積分したものと得られる。 $\rho(\varepsilon)$  と  $W^\ddagger(\varepsilon^\ddagger)$  とを求めるための反応

分子内のミクロな挙動は剛体回転子-調和振動子近似を適用して取り扱うことが多い。これは分子の内部自由度である核の運動を分子統計熱力学に従う調和振動子の和として扱い、外部回転・並進運動と独立であるとする近似である。一方、 $g(\epsilon)$ を求めるための分子衝突によるエネルギー授受プロセスは分子衝突によるエネルギー移動量に対して活性化の速度定数が指数関数的に依存するという経験的なexponential-downモデルが採用されることが多い。衝突によって分子が得たエネルギーは分子内の各振動自由度に分配され、その中で虚の振動方向に分配されたエネルギーが単分子の分解過程およびその逆過程(再結合過程)に寄与する描像がなされる。<sup>[110]</sup>

## 2-7 Chemkin フォーマット<sup>[111]</sup>

Chemkin や Fluent にて反応計算をおこなうためには詳細化学反応モデルを Chemkin フォーマットに従って記述する必要がある。Chemkin フォーマットは Table 2-7-1 に示す block から構成されており.inp ファイルとして用意しなければならない。また Thermo block は.dat ファイルとして別に用意される場合もある。

Table 2-7-1 Chemkin フォーマットの構成要素

構成要素	概要
Elements block	考慮する化学種に含まれる元素を記述
Species block	考慮する化学種名を記述
Thermo block	考慮する化学種の熱力学関数を記述
Reactions block	考慮する反応式と反応速度定数を記述

### • Elements block

ELEMENTS から始まり END で終わるまでの間に考慮する化学種に含まれる元素をすべて記述しなければならない。元素間の区切りには空白または改行を用いることができる。

### • Species block

SPECIES から始まり END で終わるまでの間に考慮する化学種名をすべて記述しなければならない。化学種間の区切りには空白または改行を用いることができる。

### • Thermo block

THERMO から始まり END で終わるまでの間に考慮する化学種の熱力学関数をすべて記述しなければならない。1 化学種につき化学種名、構成元素組成、物質相、温度域、7 個 2 組合計 14 個の熱力学パラメータ、すべての記述が必要となる。記述例を Fig. 2-7-1 に示す。

化学種名は **Species block** で記述したものと、元素名は **Elements block** で記述したものと完全に一致している必要がある。物質相には気相(g)、液相(l)、固相(s)を指定することができる。広範な温度域に渡る熱力学関数の温度依存性を 1 つの式でフィッティングすることは困難であるため、1000 K を境として高温用(1000 K~5000 K)のパラメータ 7 個と低温用(200 K~1000 K)のパラメータ 7 個と、合計 14 個のパラメータを用いて熱力学関数を記述される。各パラメータは式(2-7-1)、式(2-7-2)、式(2-7-3)に示す通り NASA 多項式に従う必要がある。

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (2-7-1)$$

$$\frac{H^\circ}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2-7-2)$$

$$\frac{S^\circ}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (2-7-3)$$

#### • Reactions block

**REACTIONS** から始まり **END** で終わるまでの間に考慮する反応式と反応速度定数とをすべて記述しなければならない。1 反応につき反応物、反応方向、生成物、修正 **Arrhenius** パラメータ、すべての記述が必要となる。特に指定しなかった場合は単位系として **cal/mol**、**mol-cm-s-K** が用いられる。記述例を **Fig. 2-7-2** に示す。

反応式中の化学種名は **Species block** で記述したものと完全に一致している必要がある。反応物・生成物それぞれに 1 分子~3 分子を指定することが可能である。反応物名、生成物名、反応速度定数パラメータそれぞれを区切るには空白を用いる必要がある。反応方向として **=>** を用いた場合には正方向の反応のみが考慮されて不可逆反応となる。また **=** もしくは **<=>** を用いた場合には双方向の反応が考慮されて逆方向の反応速度定数は熱力学データから自動で算出される。基本的には正方向の反応速度定数しか指定できないが、**REV** キーワードを用いれば逆方向の反応速度定数を直接指定することもできる。反応速度定数の圧力依存性を記述する方法はいくつかあるが、本研究では **PLOG** キーワードを用いて **1 bar**・**10 bar**・**100 bar** における反応速度定数を直接記述している。この場合、反応圧力が指定圧力の間にある場合は圧力の対数に対して線形補間された反応速度定数が自動で用いられ、指定圧力の範囲外にある場合は最大もしくは最小指定圧力における反応速度定数が自動で用いられる。第三体化学種による影響については **enhancement factor** を用いて単純に反応速度定数を定数倍にする方法と、第三体を反応前後で変化しない第三化学種として追加した新たな反応式として別個に記述する方法とがある。また、反応経路は異なるものの反応物・生成物が同じになるような場合、事前に反応速度定数を足し合わせておくか **duplicate** キーワードを用いる必要がある。本研究では 2-3 で述べた組み合わせが該当する。

なお Reactions block における反応式の表現は反応計算プログラムへ反応様式を指定するためのルールに従った結果にすぎず、現実の反応挙動とは一切の関係がないことを留意しなければならない。

## 2-8 数値流体力学

### 2-8-1 Reynolds 平均 Navier-Stokes 方程式

蒸発・凝縮過程、燃焼反応、原料・製品粉の挙動など、アルミニウム燃焼において起こりうるいずれの現象も気相中で起こると想定しており、その挙動は流体計算を実行することで解析が可能となる。流体計算をおこなうためには Navier-Stokes 方程式を解く必要が生じる。この Navier-Stokes 方程式を解きやすくするために施される平均化操作を Reynolds 分解と呼び、平均化操作によって変形されたものを Reynolds 平均 Navier-Stokes (RANS)方程式と呼ぶ。<sup>[112-114]</sup>

流体の挙動、特に乱流に関する情報として工学的に興味をもたれているのはその瞬間値よりもある程度の時間的空間的範囲内における平均値であることが多い。そこで流れにおける全ての成分瞬間値を時間平均値とその値からの変動量との和(例えば、 $f = \bar{f} + f'$ )に分解する。この時定常状態にある非圧縮性 Navier-Stokes 方程式は式(2-8-1-1)、式(2-8-1-2)のように変形される。

$$\frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_j} = 0 \quad (2-8-1-1)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j^2} - \frac{\partial \bar{u}'_i \bar{u}'_j}{\partial x_j} \quad (2-8-1-2)$$

ここで  $x_i$  は直行座標、 $u_i$  は速度ベクトル、 $\rho$  は密度、 $p$  は圧力、 $\nu$  は動粘度、 $\bar{u}'_i \bar{u}'_j$  は式変形によって新たに生まれた 2 次相関項で Reynolds 応力と呼ばれる。この Reynolds 応力は渦に起因する剪断応力であると説明される。式を解くためには Reynolds 応力を評価する必要があるが、Reynolds 分解によって Reynolds 応力を評価しようとするると再び新たな項(3 次相関項)が生まれ、以降 4 次相関項 5 次相関項と高次相関項が無限に現れる羽目になる。これが Reynolds 応力評価のために何らかの仮定または近似を用いざるを得ない原因であり、Closure problem とよばれている。<sup>[112-114]</sup>

### 2-8-2 乱流モデル

Reynolds 応力を評価するためには、特に微細な渦についてモデル化する必要がある。モデル化方法には Reynolds 応力の表現手法によって渦粘性概念を利用する渦粘性モデルと Reynolds 応力の輸送現象を直接取り扱う応力方程式モデルとがあり、これらをまとめて乱流モデルと呼ぶ。原理的には応力方程式モデルの方が高精度な予測が可能だが数値的に不安定であることと計算量が多いことから、渦粘性モデルの方が広く用いられている。<sup>[112,114]</sup>

渦粘性概念とは乱流が強くなるほど流路抵抗が増加する現象を渦によって粘性が増加し

たことによるとみなす概念で、この粘性抵抗力が Reynolds 応力に相当する。ここから Reynolds 応力は流体の平均速度勾配に比例すると仮定され、その比例係数が渦粘性係数と呼ばれる。渦粘性係数は流れの状態によって変化しその決め方に任意性があるため、よりよい乱流表現を求めて数多くの渦粘性モデルが研究されている。そのうち良く用いられるのは、渦粘性係数の表現に 2 つのモデル方程式から算出される 2 変数を用いる 2 方程式モデルと呼ばれるものである。本研究では 2 方程式モデルのうち主に SST  $k-\omega$  モデルを用い、反応過程をうまく表現できなかった場合には Realizable  $k-\epsilon$  モデルを用いた。[112,115]

### 2-8-3 渦消散コンセプトモデル

反応速度定数の表現形である Arrhenius 式へ Reynolds 分解を適用しようとするとき Reynolds 応力と同様な相関項が表れる。残念なことにこの相関項を解決するモデルは見つかっておらず方程式を Close することができないため、そのままでは RANS へ反応計算を組み込むことができない。[113]

そこで燃焼は燃料の渦と酸素の渦とが衝突・崩壊して分子レベルへ混合していく過程で進行すると考える渦消散コンセプトモデルを採用する。[113]この場合、乱流のファインスケールと呼ばれる微細構造内で燃焼が進行するとされその体積分率  $\xi^*$ が式(2-8-3-1)で、反応時間  $\tau^*$ が式(2-8-3-2)で表される。

$$\xi^* = C_\xi \left( \frac{\mu \epsilon}{\bar{\rho} k^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2-8-3-1)$$

$$\tau^* = C_\tau \left( \frac{\mu}{\bar{\rho} \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-8-3-2)$$

ここで  $C_\xi \cdot C_\tau$  は定数でそれぞれ  $2.1377 \cdot 0.408$ 、 $k$  は乱流エネルギー、 $\epsilon$  は乱流消失率、 $\bar{\rho}$  は平均密度、 $\mu$  は有効粘性係数である。[116]

## 2-9 用いた計算プログラム

以下に本研究で用いたプログラムについて記載する。また主に下記計算機を用いた。

- ・ 並列計算機 : CentOS7.5、Xeon Gold 6154、最大 72 コア (Fluent、Reaction plus)
- ・ ワークステーション : Windows10、Core i7-9700、8 コア (Gaussian、Chemkin 他)

### 2-9-1 Gaussian 09 Rev. C.01 プログラム[117]

Gaussianは1970年にJ. A. Popleらによって開発され、1980年代中頃からGaussian社より市販された多種多様な分子・化学反応を解析・設計するための量子化学計算プログラムである。Gaussian は様々な半経験的・非経験的量子化学計算法に関する機能を有しており、簡易的から高精度な計算まで対応している。また、分子構造・基準振動などの基礎物性や、NMR化学シフトや紫外・可視吸収スペクトルなどの分子の同定や材料設計に役立つ物性値などを算出することが可能である。さらに、遷移状態探索や反応座標計算などの機能も備

わっており、化学反応の解析・評価もおこなうことができる。

#### 2-9-2 Reaction plus ver. 1.0 プログラム<sup>[118,119]</sup>

Reaction plus は 2015 年に HPC システムズ(株)より市販された、Nudged Elastic Band 法に基づいた遷移状態探索プログラムである。量子化学計算エンジンには NWchem もしくは Gaussian を用いており、指定した始構造と終構造とを結ぶ最短変形経路かつ最小エネルギー経路を可視化された状態で導くことができる。算出された変形経路を活用することで、求めようとする遷移状態に極めて似通った構造を初期分子構造として指定しなければならないという遷移状態探索における困難を大幅に軽減することができる。

#### 2-9-3 GPOP Rev. 2013.07.15m10 プログラム<sup>[120]</sup>

GPOP(Gaussian Post Processor)は 2005 年に A. Miyoshi によって開発された、TST に基づく反応速度定数と熱力学関数の評価を行うための Gaussian のポストプロセッサである。Gaussian の出力データを用いた、熱力学関数の算出や TST 計算による反応速度定数の算出、VTST を用いた無障壁反応における反応速度定数および平衡定数の算出が主な機能である。また、後述する SSUMES プログラムにて用いる入力データの作成をおこなうことが可能である。

#### 2-9-4 SSUMES Rev. 2018.06.14m5 プログラム<sup>[121]</sup>

SSUMES(Steady-State Unimolecular Master-Equation Solver)は 2009 年に A. Miyoshi によって開発された、RRKM 理論に基づいた定常熱分解/異性化・化学活性化反応速度定数の計算をおこなうためのプログラムである。

#### 2-9-5 CHEMKIN-PRO 17.1 プログラム<sup>[122]</sup>

CHEMKIN-PRO は 1980 年に Sandia 研究所にて研究され 1997 年に Reaction Design 社より市販された素反応モデルに基づく化学反応シミュレーションプログラムである。気相および固相表面で起こりうる反応に対応する多くの反応器モデルを備えており、反応の進行に伴う組成変化や温度変化などをシミュレーションすることが可能である。

#### 2-9-6 FLUENT 15.0~2019R3 プログラム<sup>[123]</sup>

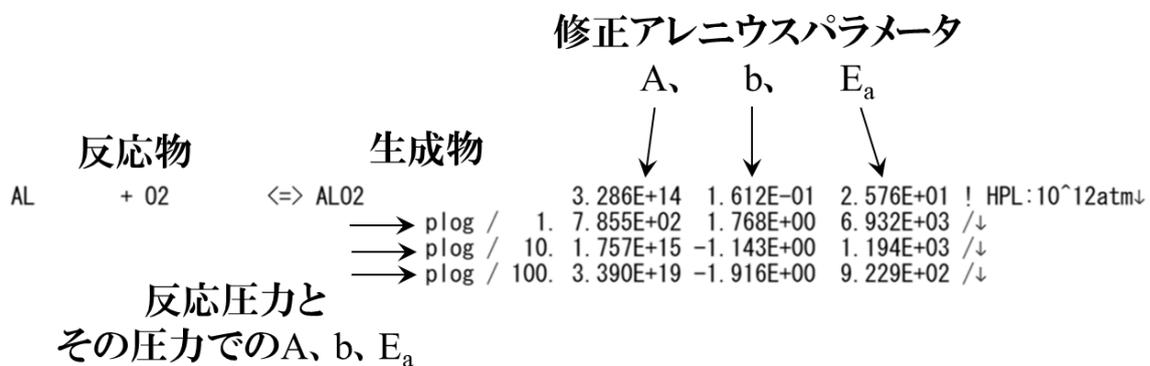
FLUENT は 1983 年に Create 社より市販された非構造有限体積法に基づく汎用熱流体解析プログラムである。あらゆる速度領域における流れを解析でき、乱流、熱伝導、反応、燃焼、空力音響、回転機械、混相流などに対応する物理モデルを備えている。またスケラビリティに優れた並列計算機能や移動変形メッシュをはじめとした高度なメッシュ機能、ユーザ定義関数を用いるカスタマイズ機能なども充実している。

Chemkin中で用いる 分子名	分子中に含まれる 元素名と数	物質相	低温域下限	高温域上限	境界温度	行番号
AL02H	gpop [AL 1H 10 2]	G	200.00	5000.00	1000.00	1
7. 23289230E+00	2. 19470522E-03	-7. 58479368E-07	1. 24717369E-10	-7. 91601824E-15		2
-4. 67920602E+04	-1. 02437250E+01	3. 85201688E+00	1. 64507600E-02	-2. 39110269E-05		3
1. 72073349E-08	-4. 81316536E-12	-4. 61313009E+04	5. 93786052E+00			4

高温a <sub>1</sub> 、	高温a <sub>2</sub> 、	高温a <sub>3</sub> 、	高温a <sub>4</sub> 、	高温a <sub>5</sub> 、
高温a <sub>6</sub> 、	高温a <sub>7</sub> 、	低温a <sub>1</sub> 、	低温a <sub>2</sub> 、	低温a <sub>3</sub> 、
低温a <sub>4</sub> 、	低温a <sub>5</sub> 、	低温a <sub>6</sub> 、	低温a <sub>7</sub>	

Fig. 2-7-1  
Thermo Block における熱力学データ記述例



※plog指定時は最上段A、b、E<sub>a</sub>は無効  
慣習に従いHPL反応速度定数を入力している

Fig. 2-7-2  
Reactions Block における反応データ記述例

## 第3章 研究方法

---

本章では、本研究で採用した検討方法の具体的な手順とその理由とを記載する。具体的には、既報<sup>[109,124]</sup>に基づいた詳細化学反応モデル構築の流れを Fig. 3-1 に示し、各ステップに関する説明を以下に記す。

### ステップ1：反応系の選定

反応速度定数を算出するためには反応ダイアグラムを構築する必要がある。反応ダイアグラム構築において対象とする反応系にて取り扱う原子種・原子数が増えると、(1)1 ケースあたりの量子化学計算時間、(2)探索すべき分子構造数、(3)関与する反応経路の組み合わせ、の3要素それぞれが指数関数的な増大を起こす<sup>[74]</sup>。実際の検討時間はこれら3要素のかけ算であり、1反応系における反応速度定数を算出するために膨大な労力を要するといえる。このことから詳細化学反応モデルを構築するにあたって考え得るすべての反応素過程を考慮することは現実的ではなく、必要とする反応条件下で重要な役割を果たしていると考えられる反応素過程をいかに過不足なく網羅するかが重要となる。

本研究ではアルミニウム蒸気と酸化剤とが燃焼反応を起こして酸化アルミニウムが生成する際に適用できる詳細化学反応モデルを構築する。アルミニウム蒸気には Al<sup>[94]</sup>を想定した。酸化剤としては主として O<sub>2</sub>を想定した。さらに炭化水素系燃料を用いた燃焼火炎によって生じる H<sub>2</sub>O・CO<sub>2</sub>がアルミニウム燃焼へ化学的な影響を与える<sup>[8,15,47,49]</sup>ため、アルミニウム燃焼との相互作用を取り込めるように詳細化学反応モデルを構築することとした。すなわち Al/O<sub>2</sub>反応系を主軸として Al/CO<sub>2</sub>反応系および Al/H<sub>2</sub>O反応系を追加することとした。また本研究ではイオン反応は考えないこととした。アルミニウム粒子燃焼環境下におけるイオンの存在密度が小さい<sup>[75,94]</sup>ためである。

アルミニウム燃焼に関する詳細化学反応モデルを構築するにあたってすす生成に関する詳細化学反応モデルを参考にした。アルミニウム燃焼とすす生成との間には(1)気相反応生成物と凝縮生成物とで化学組成が変化する点、(2)原料・反応生成物と凝縮生成物とで物質相が変化する点、の類似点があるためである。すす生成に関する詳細化学反応モデルは、炭化水素を原料とした気相反応によって多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon、PAH)が生成し、PAHが基本単位となる成長反応を起こしつつ、PAHが脱水素・凝集を起こしてすすとなるように設計されている。このようなすす生成に関する詳細化学反応モデルから、原料：炭化水素 → Al、最終生成物：すす → 酸化アルミニウム、中間生成物：PAH → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多量体<sup>[61,99]</sup>、と置き換えたものが本研究にて構築する詳細化学反応モデルである。

Al/O<sub>2</sub>反応系について、気相反応過程では Al から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成するまでの反応素過程はすべて重要であると考え Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(x = 1 ~ 2, y = 0 ~ 3)を生成しうるすべての反応系について

反応ダイアグラム構築をおこなった。また  $\text{Al}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}$  になる反応を考慮するため  $\text{Al}_2\text{O}_4$  を生成しうる反応系についての反応ダイアグラム構築を追加でおこなった。取り扱った反応系一覧と各反応系内における最安定分子の構造をまとめて Fig. 3-2 に示す。

また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の成長過程は均一核生成による気相からの凝縮を化学反応として表現することに等しいため、反応温度が酸化アルミニウムの沸点を下回る燃焼場から離れた場所で進行すること、反応速度定数の算出精度の影響を受けないほど十分に早く進行すること、などの特徴を有すると考えられ、これらの特徴を持つならば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の成長過程はそれ以前の気相反応に直接的な影響を与えないと考えられる。そこで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の成長過程については反応速度定数の算出手順を簡略化することで検討時間を削減することとした。詳細化学反応モデル構築方針についての概念図を Fig. 3-3 に示す。具体的には、その他の反応経路のように原子 1 つ 1 つの変化挙動を扱うのではなく 2 量体化過程(同種分子同士の反応によって倍々の大きさに成長する)を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の成長過程表現の基本プロセスとした。この 2 量体化過程では分子衝突過程が律速であると仮定<sup>[99]</sup>し、結合/解離過程のポテンシャルカーブのみへ VTST・RRKM 理論を適用し算出した結合/解離頻度、もしくは気体分子運動論における分子衝突頻度を反応速度定数として用いることとした。また、この成長過程における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体は 2 量体( $\text{Al}_4\text{O}_6$ )と 4 量体( $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ )とを考慮することとした。8 量体( $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ )は計算能力の限界により CBS-QB3 法を適用できなかったため詳細化学反応モデルへ取り込んでいない。

$\text{Al}/\text{CO}_2$  反応系については、気相反応過程では  $\text{Al}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}$  になるまでのすべての反応を考慮するため  $\text{Al}_x\text{CO}_y$  ( $x = 1 \sim 2, y = 1 \sim 4$ ) を生成しうる反応系についての反応ダイアグラム構築をおこなった。なお Al が一酸化炭素雰囲気下で気相燃焼しない<sup>[33,64,69,125]</sup>ことから  $\text{AlCO}$  および  $\text{Al}_2\text{CO}$  は詳細化学反応モデルで扱わないこととした。また  $\text{Al}_2\text{CO}_3$  および  $\text{Al}_2\text{CO}_4$  は 2 量体化によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の成長過程へ寄与するようにした。取り扱った反応系およびその系内における最安定分子の構造をまとめて Fig. 3-4 に示す。

$\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$  反応系については、気相反応過程では  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{OH}$  が  $\text{Al}_2\text{O}_4 + \text{H}$  になるまで、また  $\text{AlOH} + \text{AlOH}$  が  $\text{Al}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  もしくは  $\text{Al}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$  になるまでのすべての反応を考慮するため  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{H}_z$  ( $x = 1 \sim 2, y = 1 \sim 4, z = 1 \sim 2$ ) を生成しうる反応系についての反応ダイアグラム構築をおこなった。また  $\text{AlOH} + \text{H}_2\text{O}$  が  $\text{AlO}_2\text{H} + \text{H}_2$  になる反応を考慮するために  $\text{AlO}_2\text{H}_3$  を生成しうる反応系についての反応ダイアグラム構築を追加でおこなった。また  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2$  は 2 量体化によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の成長過程へ寄与するようにした。取り扱った反応系およびその系内における最安定分子の構造をまとめて Fig. 3-5 に示す。

なお、すす生成に関する詳細化学反応モデルを持つ PAH がすすへ変化する脱水素・凝集過程については本研究で構築する詳細化学反応モデルへ取り込むことができなかった。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量体の凝集過程およびそれに付随する表面反応の詳細が不明であることがその理由である。

## ステップ 2 : 反応ダイアグラム探索(Gaussian、Reaction plus)

素反応の選定後、各素反応を反応出入り口とする反応ダイアグラムの構築をおこなった。具体的には反応物と生成物を繋ぐ反応経路上に存在する反応中間体や遷移状態の分子構造を B3LYP/6-311G(d,p)によって探索・最適化した。Fig. 3-6 に典型的な反応ダイアグラムの例を示す。遷移状態に対しては B3LYP/6-311G(d,p)を用いた固有反応座標 (Intrinsic Reaction Coordinate、IRC) 計算をおこなうことによって反応経路の追跡をおこなった。本ステップでは下記のようなキーワード指定にて計算をおこなった。

### ・安定構造

```
# b3lyp/6-311g(d,p) opt=(maxcyc=200,calcfc,maxstep=5) scf=(xqc,maxcyc=200)
freq=noraman int=ultrafine
```

### ・遷移状態

```
# b3lyp/6-311g(d,p) opt=(ts,maxcyc=200,call,calcfc,maxstep=5,tight,noeigentest)
scf=(xqc,maxcyc=200) freq=noraman int=ultrafine
```

### ・IRC 計算

```
# b3lyp/6-311g(d,p) irc=(cartesian,call,calcfc,maxcyc=100,maxpoint=100,stepsize=5)
scf=(xqc,maxcyc=200) int=ultrafine nosymm
```

なお本研究では一般的ではない分子を極めて多数扱うため、明確に区別がつくよう呼び分けなければならない。そのため下記のルールを制定し複数組み合わせることで名付けをおこなうこととした。

① 構成原子種および数 :  $\text{AlO}_2$ 、 $\text{AlCO}_2$  など

② 分子スピン状態 :  $\text{Al}_2\text{O}(1)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(3)$  など

→分子を構成する電子数が偶数の場合、構成原子種および数が同一であっても 1 重項・3 重項の 2 つのスピン状態を取り得るため (1)・(3)とつけて区別している。分子を構成する電子数が奇数の場合、2 重項のスピン状態をとる分子しか見つからなかったため(2)とはつけなかった。

③ 安定構造以外の分子状態 : TS、Adduct

→Adduct とは次の条件を満たす分子のことをさす。1.安定構造である、2.通常より長い結合を持つ、3.結合/解離 TS の解離側に位置する。実験での報告例を見つけることができず化学反応において果たす役割は不明であるが、計算上では結合/解離 TS の解離側に必ず存在していた。反応出入口より結合/解離 TS がエネルギー的に安定である場合には論理的な整合性をとる上で必要不可欠となる。

④ エネルギー :  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ -3、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ -adduct2 など

→反応ダイアグラム中でエネルギー的に安定な順に 1、2、3、、と番号づけた。なお場合によって 1 は省略することもある。

ステップ 3 : 高精度エネルギー計算(Gaussian)

ステップ 2 において算出された反応中間体・遷移状態の最適化構造を元に、CBS-QB3 法を用いてより高精度な構造最適化・エネルギー計算をおこなった。本ステップでは下記のようなキーワード指定にて計算をおこなった。

・安定構造

```
# cbs-qb3 opt=(maxcyc=200,calcfc,maxstep=5,tight) scf=(xqc,maxcyc=200)
ccsd=(maxcyc=200) freq=noraman int=ultrafine
```

・遷移状態

```
# cbs-qb3 opt=(ts,maxcyc=200,calcall,maxstep=5,tight,noeigentest)
scf=(xqc,maxcyc=200) ccsd=(maxcyc=200) freq=noraman int=ultrafine
```

ステップ 4 : 熱力学関数算出(GPOP)

ステップ 3 において算出した分子構造・エネルギー計算の結果を用いて、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー等を温度の関数として与えた熱力学関数の算出をおこなった。

ステップ 5 : ポテンシャルエネルギーカーブ算出(Gaussian)

多くの結合/解離反応のような無障壁反応に対して VTST を適用するために B3LYP/6-311G(d,p)を用いてポテンシャルエネルギーカーブを算出した。Fig. 3-7 に典型的なポテンシャルエネルギーカーブ例を示す。ポテンシャルエネルギーカーブとは最小エネルギー経路における分子間距離とポテンシャルエネルギー変化との関係を表す曲線のことであり、反応物間の相互作用によって系のポテンシャルエネルギーがどのように変化するか反映されている。本研究では x 軸に分子間距離をとり y 軸に系のポテンシャルエネルギーをとっている。ポテンシャルエネルギーカーブの算出範囲は、反応物同士が結合を形成して安定構造となった時の分子間距離におけるポテンシャルエネルギーから、分子間距離が無限遠まで離れてポテンシャルエネルギーが反応物が単独で存在する場合の値と一致するまでである。ポテンシャルエネルギーカーブの算出間隔は、反応物間の相互作用が強く大きな形状変化・ポテンシャルエネルギー変化を起こしうるくらい分子間距離が近い場合は 0.1 Å 毎、形状変化・ポテンシャルエネルギー変化に乏しいくらい分子間距離が遠い場合は 0.5 Å 毎とし、分子間距離を変化させながら総計として 40 点ほどポテンシャルエネルギー算出をおこなった。なお GPOP では 3 次自然スプライン補間が適用されるため、ポテン

シャルエネルギー算出間隔が不均一であることは反応速度定数算出精度に影響を及ぼさない。各算出点においては分子間距離のみを固定する分子構造の部分最適化を実施して反応物分子の変形回転を考慮した可能な限り高精度な分子形状・ポテンシャルエネルギーを算出するようにした。この際、虚の振動が 1 つ以下であること・反応物分子の変形が連続的であること・得られたポテンシャルエネルギーカーブが単調かつ滑らかに変化すること、を計算の指針とした。なお現実には分子間距離が無限遠になるまでの計算はおこなうことができないため、ポテンシャルエネルギーの値およびポテンシャルエネルギーカーブの傾きとその曲率から分子間相互作用が十分に小さくなったと見なせる距離までの計算をおこなっている。反応系にもよるがその際の分子間距離はおおよそ 10 Å であった。本ステップでは下記のようなキーワード指定にて計算をおこなった。

```
# b3lyp/6-311g(d,p) opt=(z-matrix,maxcyc=200,calcfc,maxstep=5,tight)
scf=(xqc,maxcyc=200) freq=noraman int=ultrafine
```

#### ステップ 6：反応速度定数算出(GPOP・SSUMES)

ステップ 3 において得られた反応物、生成物、反応中間体、遷移状態のデータとステップ 5 において得られた無障壁反応のポテンシャルカーブを構成要素として含む、ステップ 2 で得られた反応ダイアグラムに対して GPOP・SSUMES による計算処理をおこない TST、VTST、RRKM 理論を適用した反応速度定数計算をおこなった。なお活性化エネルギーの浅い安定構造は反応速度定数へ及ぼす影響が小さいと考え、計算収束性を向上させる目的で適宜省略した。反応温度は室温 300 K からアルミニウム燃焼温度<sup>[11-13,61,72]</sup>付近の 3000 K までをおおよそ 200 K 間隔となるように 300 K、500 K、800 K、1000 K、1200 K、1400 K、1600 K、1800 K、2000 K、2200 K、2400 K、2600 K、2800 K、3000 K とし修正 Arrhenius 式へフィッティングを実施した。反応圧力は酸化アルミニウム製造条件を考慮し 1 bar とした。またアルミニウム燃焼の主たる実用先であるロケット燃焼への適用も考え 10 bar、100 bar<sup>[14]</sup>の反応速度定数も算出することとした。このような高圧条件下では化学種によって超臨界状態へ相転移しうるがその場合の燃焼現象には不明点が多いため、構築した詳細化学反応モデルの妥当性評価は 1 bar の反応圧力においてのみ実施した。0.1 bar などの低圧条件については、反応圧力が低圧になるほど反応速度定数計算が収束しにくくなるため基本的には算出することができなかった。すべての反応経路において第三体には N<sub>2</sub> を想定して反応速度定数を算出した。これは GPOP のデフォルト設定であることに加え、第三体化学種の違いによる影響は小さいと考えられたためである(H<sub>2</sub>O を除く)。分子衝突過程計算において用いられる Lennard-Jones ポテンシャルパラメータは反応物と類似の化学種の文献値を採用した。なお H<sub>2</sub>O は電気双極子的な効果によって大きな第三体効果を発揮していると思われ、本研究で用いた Lennard-Jones ポテンシャルパラメータによる等方的な評価方法では他化学種と比べ有意な差を得ることはできなかった。H<sub>2</sub>O の第三体効果を計算によって真に評価するためには分子動力学を適用する必要がある<sup>[126]</sup>。

実験値の存在する反応速度定数については計算値との比較をおこなった。算出された反応速度定数を実験値と比較することが本研究唯一の定量的検証方法であり、詳細化学反応モデルを構成する素反応の各反応速度定数それぞれが妥当であることが詳細化学反応モデル全体の妥当性を保証するため重要である。実験にて測定されている Al 燃焼関連の反応速度定数は少数<sup>[20-22,27,85,86,88-91]</sup>ながら報告されているが、残念なことに測定実験における反応温度・反応圧力条件は実際の Al 燃焼条件とはかけ離れている。そのため実験と同じ反応温度・反応圧力条件において反応速度定数を算出しておし比較をおこなった。そのような比較であっても、算出された反応速度定数が妥当であることが反応速度定数算出方法の妥当性につながりひいては本研究で構築した詳細化学反応モデルの妥当性につながると考え、比較を実施した。

また、本研究とは異なる方法で反応速度理論を適用して算出された反応速度定数も少数<sup>[56-58,66]</sup>ながら報告されているものの、反応速度計算方法の違いについての検証は本研究の主題ではないため、比較は実施しなかった。

#### ステップ 7：詳細化学反応モデルの CHEMKIN フォーマット化

ステップ 4 において得られた熱力学関数とステップ 6 において得られた各素反応の反応速度定数の各データを CHEMKIN フォーマットに準拠した形式にまとめて詳細化学反応モデルを構築した。なおステップ 8・ステップ 9 にて必要な詳細化学反応モデルのうち Al と関係していない反応(LPG 燃焼や  $O + O \rightarrow O_2$  など)については KUCRS<sup>[127]</sup>にて出力した反応経路・反応速度定数・分子物性を用いた。

#### ステップ 8：反応シミュレーション(Chemkin)

ステップ 7 において構築した詳細化学反応モデルを用いて化学反応シミュレーションをおこなった。本反応シミュレーションは構築した詳細化学反応モデルの挙動(各反応条件下における反応経路、中間生成物、最終生成物、燃焼時間など)を分析・改善すべく実施した。反応シミュレーションによる定量的な検証をおこなわない理由は、Al 燃焼の物理的側面と化学的側面とを切り分けた実験がおこなわれていないこと、燃焼火炎中の Al 化学種濃度分布について比較検討できる実験が実施されていないこと、があげられる。なおステップ 2 にて電子数が偶数の分子については分子スピン状態を明記すると記載したが、Chemkin による反応計算結果中および Fluent による CFD 結果中においては最安定分子の分子スピン状態についてのみ表記を省略している。また計算結果中において存在量が微量な分子は表示を省略している。

反応シミュレーションは完全混合反応器(Perfectly Stirred Reactor、PSR)を用いて定圧定温条件にて実施した。また反応圧力は 1 bar とした。反応温度は Al 蒸気が発生しうるアルミニウム融点<sup>[128]</sup>より少し低い 873 K からアルミニウム燃焼温度<sup>[11-13,61,72]</sup>付近の 3273 K の間とした。反応ガス組成には任意性がありあらゆる反応ガス組成に対する挙動を分析す

ることは困難である。そこで本研究では Al を 1 とする mol 相対組成を採用し、原料 Al : 環境ガス = 1 : 3 として反応シミュレーションを実施した。環境ガスとしては O<sub>2</sub> の有無による違いが最も大きいと考えられたため、(1)O<sub>2</sub> : その他ガス = 3 : 0、(2)O<sub>2</sub> : その他ガス = 0.75(反応当量) : 2.25、(3)O<sub>2</sub> : その他ガス = 0 : 3、のいずれかの条件を適宜選択した。ここでの「その他ガス」とは CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> のいずれかのことである。本来 Al は N<sub>2</sub> 雰囲気下であっても燃焼しうるが、本研究では不活性ガスの代表として扱った。本稿では実施した反応シミュレーションのうち下記 2 ケースについて記載する。詳細は第 4 章参照のこと。

#### ・燃焼生成物組成と平衡状態組成との比較

化学平衡状態とは順方向と逆方向との反応速度が釣り合って反応物の組成比が変化しなくなる状態のことをいう。反応計算において十分に長い時間が経過した後の反応物組成は平衡状態における反応物組成と一致しているべきである。アルミニウム粒子の燃焼時間がミリ秒オーダーである[8,12,47,48,53,68-71]ことから十分に長い反応時間として 1 s を想定し、各条件における反応物組成を平衡状態における反応物組成と比較し一致しているか否か検証した。

#### ・ Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成時間

アルミニウム粒子の燃焼はアルミニウム燃焼反応によって駆動されるため、Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成時間はアルミニウム粒子の燃焼時間より短いと同程度であるべきである。そのため各条件における Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成時間を算出し検証をおこなった。

なお、定圧定温条件よりも実際の燃焼現象に近い定圧断熱条件での反応シミュレーションはおこなわなかった。燃焼熱により系内の温度が速やかに上昇し低温領域の挙動分析が難しいこと、また PSR へ適切な形で冷却機構を導入できず Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> の生成過程を分析できなかったこと、がその理由である。そのため定圧断熱条件下での Al 燃焼挙動は CFD にて観察することとした。

#### ステップ 9 : CFD(Fluent)

ステップ 7 において構築した詳細化学反応モデルを用いて CFD をおこなった。本 CFD は構築した詳細化学反応モデルの実用性(計算時間・計算安定性など)を確認・改善すべく実施した。CFD による定量的な検証をおこなわない理由は、アルミニウム粒子燃焼の物理的側面(Oxide キャップの挙動など)の影響が不明確であること、また燃焼火炎中の Al 化学種濃度分布について比較検討できる実験が実施されていないこと、があげられる。なお、CFD における反応計算方法には渦消散コンセプトモデルを選択した。CFD は下記 2 ケースについて実施した。詳細は第 4 章参照のこと。

#### ・微小アルミニウム粒子風洞燃焼

アルミニウム粒子噴霧燃焼はアルミニウム 1 粒 1 粒の燃焼から成り立っている。しかしながらアルミニウム粒子噴霧燃焼とアルミニウム 1 粒の燃焼とは時間的・空間的スケールが数桁異なっているため、アルミニウム噴霧燃焼を大域的に表現できる詳細化学反応モデルであることとアルミニウム 1 粒の燃焼状態を局所的に表現できる詳細化学反応モデルであることは別の問題として検証する必要がある。そこでアルミニウム粒子 1 粒のみが中央に設置された風洞を計算領域中に構築し、燃焼中のアルミニウム粒子近辺の温度・燃焼生成物はどのように分布しているか、構築した詳細化学反応モデルを用いて検証をおこなった。

流体の計算には定常状態の RANS を選択し、乱流モデルには Realizable  $k-\epsilon$  を選択し壁関数として  $y^+$  に依存しない Menter-Lechner を選択した。 $k-\omega$  SST では火炎構造がうまく表現できなかったためである。輻射計算については、燃焼している粒子の近辺は十分高温であって輻射による影響は小さいと考え実行しないこととした。また温度分布、燃焼生成物組成分布について評価をおこなった。

#### ・模擬 LPG バーナー中におけるアルミニウム粒子噴霧燃焼

アルミニウムを燃焼させる際、原料アルミニウム粒子の着火には炭化水素燃料の燃焼火炎を利用するのが最もシンプルである。そこで計算領域内に構築した模擬バーナー火炎へアルミニウム粒子を吐出して燃焼させ、アルミニウム粒子の着火・燃焼現象を再現できるかどうか、また火炎中でどのように Al 燃焼反応が進行するか、構築した詳細化学反応モデルを用いて検証をおこなった。

流体の計算には定常状態の RANS を選択し、乱流モデルには  $k-\omega$  SST を選択した。粒子挙動にはラグランジュ表現である Discrete Phase Model を選択した。輻射計算には粒子からの輻射を扱うことが唯一可能である Discrete Ordinate モデルを選択した。また温度分布、燃焼生成物組成分布について評価をおこなった。

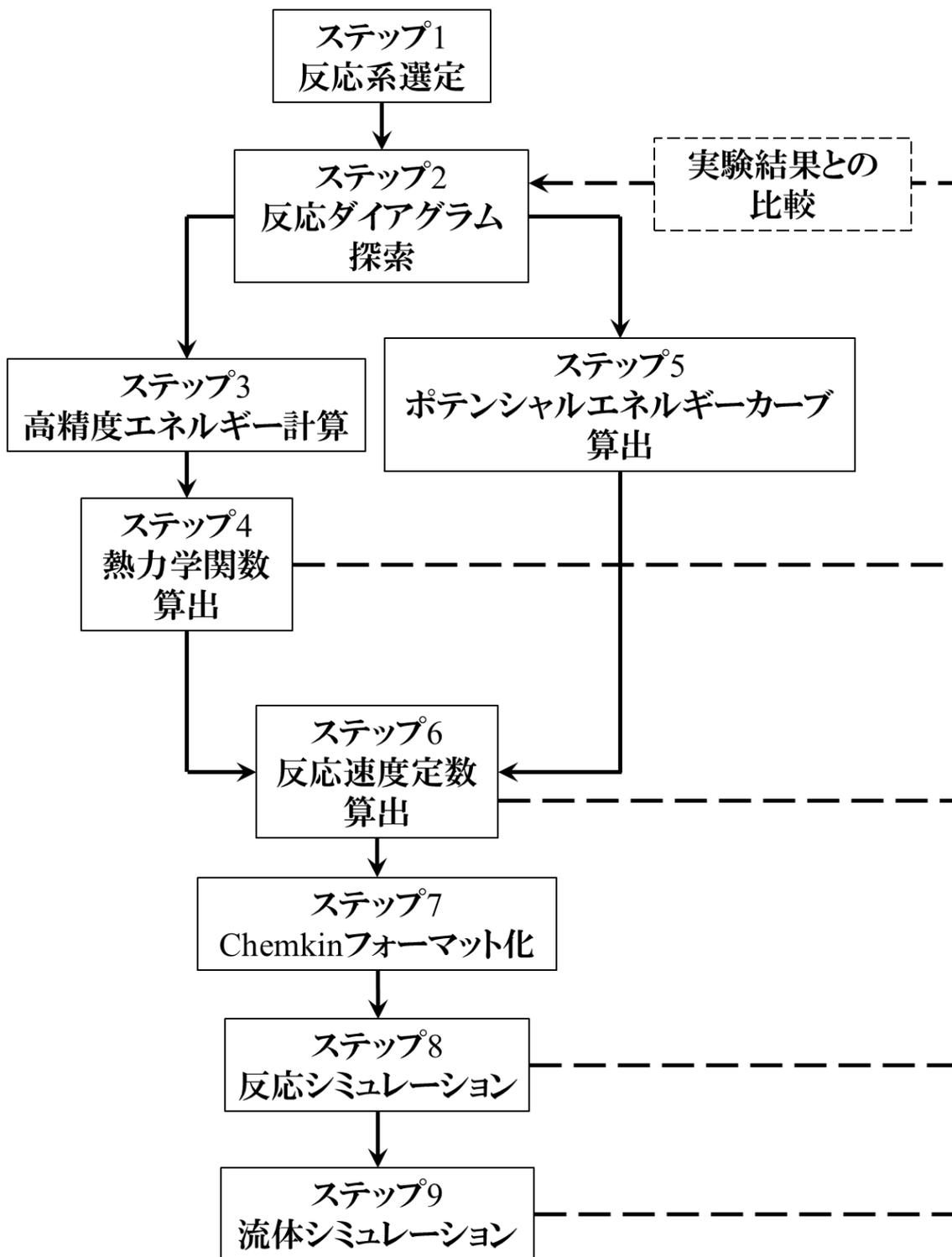
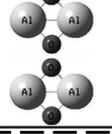
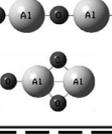
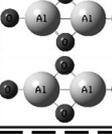
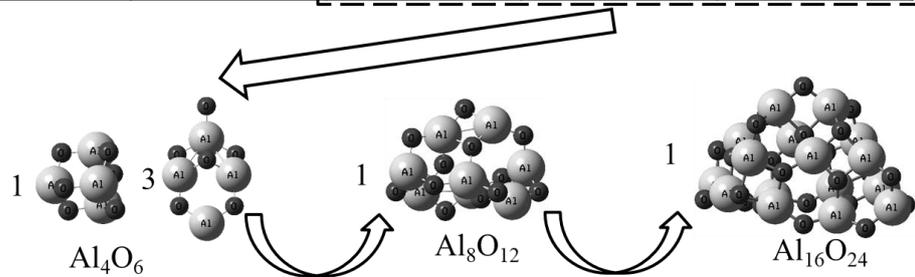


Fig. 3-1  
詳細化学反応モデル構築の流れ

		O				
		0	1	2	3	4
Al	0	X	3 	3 	X	X
	1	2 	2 	2 	2 	X
	2	1  3 	1  3 	1  3 	1  3 	1  3 



**Fig. 3-2**  
 Al/O<sub>2</sub> 反応系にて考慮した反応生成物

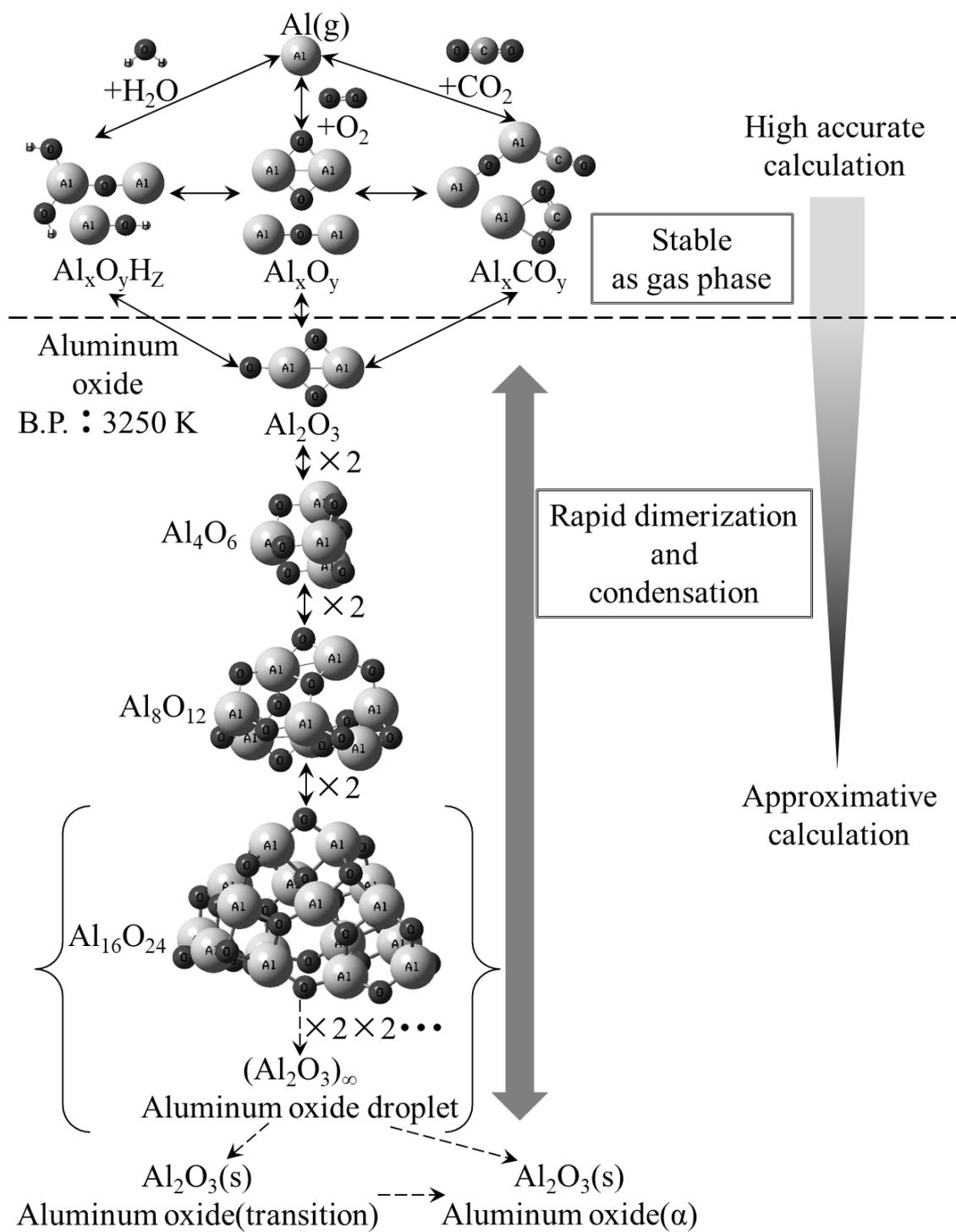
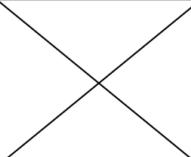
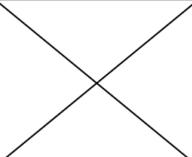
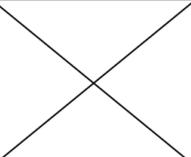
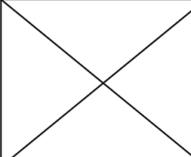
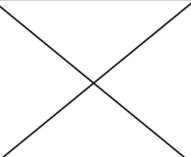
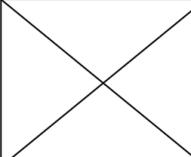


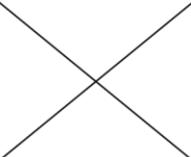
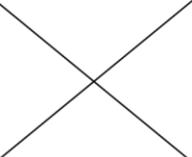
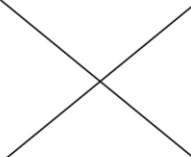
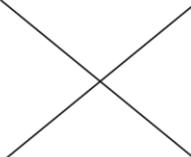
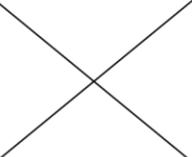
Fig. 3-3  
詳細化学反応モデル構築方針スキーム

C × 1		O				
		0	1	2	3	4
Al	0		1	1		
	1			2		
	2			1 3	1	1

Fig. 3-4  
Al/CO<sub>2</sub>反応系にて考慮した反応生成物

H × 1		O				
		0	1	2	3	4
Al	0	2 	2 			
	1		1  3 	1  3 	1  3 	
	2		2 	2 	2 	2 

H × 2		O			
		0	1	2	3
Al	0	1 	1 		
	1		2 	2 	2 
	2		1  3 	1 	

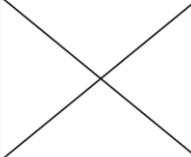
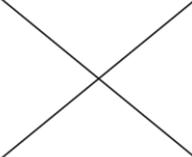
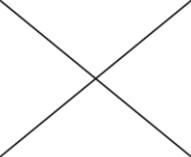
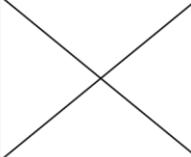
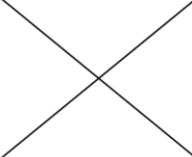
H × 3		O		
		0	1	2
Al	0			
	1			1 

Fig. 3-5  
Al/H<sub>2</sub>O 反応系にて考慮した反応生成物



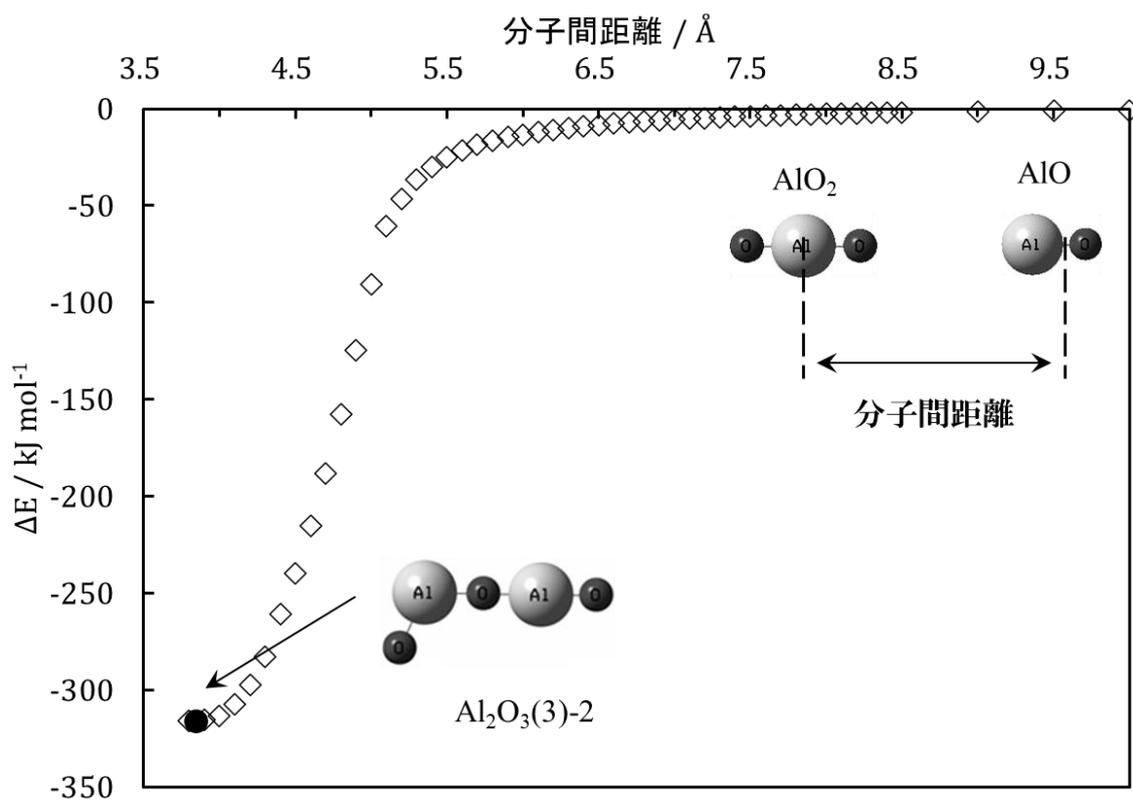


Fig. 3-7  
 ポテンシャルエネルギーカーブ例  
 $\text{AlO} + \text{AlO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(3)-2$



## 第4章 Al/O<sub>2</sub>反応系

本章では Al/O<sub>2</sub> 反応系に関する詳細化学反応モデルを構築・検証・考察した結果を記載する。

### 4-1 安定構造と燃焼エンタルピーダイアグラム

各安定構造・各 Adduct の外見と分子対称性、電子状態、0 K における CBS エネルギー [hartree] を一覧にして Fig. 4-1-1 に示す。各安定構造・各 Adduct・各遷移状態の原子座標・振動状態は一覧にして付録に記載した。なお使用できる計算能力の限界により Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub>(1) に CBS-QB3 法を適用することができなかつたため、B3LYP/6-311g(d,p) における結果を示している。各安定構造のうち AlO<sup>[40,129]</sup>・AlO<sub>2</sub><sup>[40,129,130]</sup>・AlO<sub>3</sub><sup>[40,129]</sup>・Al<sub>2</sub><sup>[131-134]</sup>・Al<sub>2</sub>O<sup>[40,129,135]</sup>・Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[40,129,136]</sup>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2,3,40]</sup>・Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[40,137]</sup>・Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>[2,3,129]</sup>・Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub><sup>[2,3]</sup>・Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub><sup>[4]</sup> については量子化学計算によって最安定構造を求めた先行研究があり、それらと同様の最安定構造を算出することができている。また、Al・O<sub>2</sub> を基準とした標準生成エンタルピーの計算値・文献値・実験値と、RRKM 計算時に用いた Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ  $\sigma \cdot \epsilon$  とを一覧にして Table 4-1-1 に示す。本研究において CBS-QB3 法を用いて算出した標準生成エンタルピーは、Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3) を除き、先行研究における同レベルの計算結果と ±5 kJ/mol 程度の違いで良く一致している。Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3) については算出された分子軌道対称性の違いに起因しており、より安定な値を算出している本研究が正しいと考えられる。また実験値との差も ±30 kJ/mol 程度であり、CBS-QB3 法の計算精度を考えると良く一致していると言える。

本結果を用いてアルミニウム燃焼における各中間生成物の熱的な位置を考察することができる。まずアルミニウム燃焼のシチュエーションとして、室温(300 K)からアルミニウムの沸点(2792 K)まで加熱されて発生したアルミニウム蒸気が酸素と反応した後室温(300 K)まで冷却されて酸化アルミニウムを形成する、という状況を想定する。このシチュエーションにおけるエンタルピー変化を Table 4-1-2 に示す。出典表記があるデータ以外は NIST<sup>[138]</sup> のデータに基づいた。Al(s)、O<sub>2</sub>(g)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) の比熱には温度依存性があるため各温度において積算をおこないその結果のみを記載している。x 軸に温度 [K]、y 軸にエンタルピー変化量 [kJ] をとって Table 4-1-2 をグラフ化したものが Fig. 4-1-2 である。その結果、気相反応などの化学過程におけるエンタルピー変化が 2792 K においては -2113.4 kJ であることが判明した。アルミニウム燃焼における各中間生成物の熱的な充足率を考察するためには、各中間生成物の反応エンタルピー変化量と -2113.4 kJ とを比較すればよい。ここではアルミニウム燃焼における中間生成物のうち (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> についてのみ注目し比較をおこなう。(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> について 2792 K における反応エンタルピー変化量を算出したものを Table 4-1-3 に示す。またこの結果は Fig. 4-1-2 にもプロットしている。

Table 4-1-1 Al/O<sub>2</sub>反応系に関する分子の熱力学パラメータ

分子名	スピン状態	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]			$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [K]	LJパラメータ 参考分子
		本研究	計算値 <sup>[40]</sup>	実験値 <sup>[138]</sup>			
Al	2	329.70		(329.70)	3.542	93.3	Ar <sup>[139]</sup>
AlO	2	78.59	79.1	66.94	3.69	91.7	CO <sup>[139]</sup>
AlO <sub>2</sub>	2	-63.96	-69.5	-86.19	4.112	335.4	SO <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
AlO <sub>3</sub>	2	-142.46	-143.9		4.198	186.3	BF <sub>3</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub>	1	548.60			4.217	316.0	Cl <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub>	3	517.81		487.02	4.217	316.0	Cl <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> O	1	-161.23	-162.3	-145.19	4.483	467.0	CS <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> O	3	118.52			4.483	467.0	CS <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	-399.39	-395.4	-394.55	4.361	348.6	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	-345.87			4.361	348.6	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	-527.61			4.93	200	CClF <sub>3</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	-545.84	-546.4		4.93	200	CClF <sub>3</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	-756.92			4.621	347	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	-762.76	-735.5		4.621	347	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	1	-2057.49			6.18	630.4	Naphthalene C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> <sup>[141]</sup>
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	3	-1829.24			6.18	630.4	Naphthalene C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> <sup>[141]</sup>
Al <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	1	-4991.92			7.455	801.6	Benzo[a]pyrene C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> <sup>[141]</sup>
Al <sub>16</sub> O <sub>24</sub>	1				-	-	-

なお Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub> についてのみ Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> との B3LYP/6-311g(d,p) における SCF エネルギー差  $\Delta E$  に基づいて 2792 K での  $\Delta_f H$  を推定している。



Table 4-1-3 より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 1 量体生成まででは化学過程で放出されるべきエンタルピーのうち 56% までしかまかなうことができないとわかった。残りの 44% は、先行研究<sup>[15,31,65]</sup> の通り、均一核生成による気相からの酸化アルミニウム凝縮時に放出される。本反応機構には 4 量体 Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> までしか含まれていないため化学過程におけるエンタルピー変化を 88% までしか表現することができない。しかし反応が盛んな燃焼場における中間生成物・熱的な充足は完備していること、また第 3 章で述べたとおり、本過程は燃焼場からある程度離れて反応場温度が酸化アルミニウムの沸点を下回った場合に重要となること、から燃焼解析をおこなう上では大きな問題にならないと考えられる。

Table 4-1-2 アルミニウム燃焼におけるエンタルピー変化

状態変化	反応物	→	生成物	$\Delta H$ [kJ]	温度 [K]
$\Delta_r H^0$	$2 \text{ Al(s)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1675.7	300
加熱	$2 \text{ Al(s)}$	→	$2 \text{ Al(s)}$	+35.84	300 → 933
融解	$2 \text{ Al(s)}$	→	$2 \text{ Al(l)}$	+21.12	933
加熱	$2 \text{ Al(l)}$	→	$2 \text{ Al(l)}$	+118.05	933 → 2792
蒸発	$2 \text{ Al(l)}$	→	$2 \text{ Al(g)}$	+588	2792
加熱	$1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	+134.57	300 → 2792
化学反応	$2 \text{ Al(g)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$\text{Al}_x\text{O}_y$	-2113.4 <sup>※</sup>	2792
冷却	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	→	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	-89.32	2792 → 2328
凝固	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	→	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-116.02 <sup>[128]</sup>	2328
冷却	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	→	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-254.58	2328 → 300

※Table 4-1-2 および Fig. 4-1-2 より算出

Table 4-1-3 アルミニウム燃焼熱ダイアグラム中における $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ の熱的な充足率

反応物	→	生成物	$\Delta_r H$ [kJ]	$\Delta_r H$ 割合 [%]	温度 [K]
$2 \text{ Al(g)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1185.0	56	2792
$2 \text{ Al(g)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$0.5 \text{ Al}_4\text{O}_6$	-1650.4	78	2792
$2 \text{ Al(g)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$0.25 \text{ Al}_8\text{O}_{12}$	-1859.8	88	2792
$2 \text{ Al(g)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$0.125 \text{ Al}_{16}\text{O}_{24}$	(-1979.4)	(94)	2792
		⋮			
		⋮			
		⋮			
$2 \text{ Al(g)} + 1.5 \text{ O}_2(\text{g})$	→	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	-2113.4	100	2792

## 4-2 反応ダイアグラムと反応速度定数

Al と O<sub>2</sub> とのみが反応する場合に經由すると考えられる中間体および反応経路についての説明を以下に記す。

### 4-2-1 AlO を中間体とする反応系の計算結果

AlO を生成しうる反応経路は Al + O のみである。Al + O の結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブは B3LYP では適切に表現できなかったため ωB97X-D/6-311G(d,p)を用いて算出した。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-1-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-1-2 に示す。なお RRKM 理論は 2 原子反応へは適用できな

いため、代わりに VTST を適用し高圧極限の反応速度定数を算出している。

この反応系への入口は  $\text{Al} + \text{O}$  であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。 $\text{AlO}$  を生成するためには反応開始時に持っている衝突エネルギーを第三体へ渡して基底状態へ落ち着く必要があるが、下記 2 点の理由で現実的ではないためである。

- (1) 1 bar という低い反応圧力では分子衝突頻度が低く、エネルギーを放出しきるまでに時間がかかる。
- (2)  $\text{AlO}$  は小分子でありエネルギーを分配できる自由度が少ないため、特定方向へのエネルギー集中がおこりやすく解離するまでの時間が短い。

#### 4-2-2 $\text{AlO}_2$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{AlO}_2$  を生成しうる反応経路は  $\text{AlO} + \text{O}$ 、 $\text{Al} + \text{O}_2$  である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-2-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-2-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{Al} + \text{O}_2$  であると考えられる。この場合  $\text{AlO} + \text{O}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{Al} + \text{O}_2$  よりもエネルギー的に有利な出口であることに加え、反応開始時に持っている衝突エネルギーを  $\text{AlO} + \text{O}$  が解離する運動エネルギーに変換することで第三体へ放出する必要がなくなるからである。

#### 4-2-3 $\text{AlO}_3$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{AlO}_3$  を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_2 + \text{O}$ 、 $\text{AlO} + \text{O}_2$  である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-3-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-3-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{AlO} + \text{O}_2$  であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 4-2-4 $\text{Al}_2$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{Al}_2(1)$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al} + \text{Al}$  のみである。また  $\text{Al}_2(3)$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al} + \text{Al}$  のみである。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-4-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-4-2 に示す。なお RRKM 理論は 2 原子反応へは適用できないため、代わりに VTST を用いて高圧極限の反応速度定数を算出している。

この反応系への入口は  $\text{Al} + \text{Al}$  であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。

#### 4-2-5 $\text{Al}_2\text{O}$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{Al}_2\text{O}(1)$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al}_2(3) + \text{O}$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}$  である。 $\text{Al}_2(3) + \text{O}$  の結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブは B3LYP では適切に表現できなかったため  $\omega\text{B97X-D}/6-$

311G(d,p)を用いて算出した。Al + AlO の結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブは B3LYP・ $\omega$ B97X-D では適切に表現できなかつたため M06-2X/6-311G(d,p)を用いて算出した。また Al<sub>2</sub>O(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>(1) + O、Al + AlO である。このうち Al<sub>2</sub>(1) + O は計算できなかつた。これは下記 2 要因が組み合わさつたことが原因であると考えられる。このため分子スピンの異なる非最安定分子を含む反応経路は基本的に結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブを計算できないと考えられる。

(1) Al<sub>2</sub>(1) + O と比べ Al<sub>2</sub>(3) + O(1)のほうがエネルギー的に 32.8 kJ 安定である。

(2) Gaussian ではエネルギー的に不安定な構造を選択的に探索できない。

導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-5-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-5-2 に示す。この反応ダイアグラムは先行研究<sup>[135]</sup>のものとおおよそ一致している。なお、この反応系においては反応速度定数計算が収束しなかつたため、反応速度定数が算出できたのは反応温度 500 K 以上の場合のみとなつた。

この反応系への入口は Al + AlO であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 4-2-6 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O(3) + O、Al<sub>2</sub>(3) + O<sub>2</sub>、Al + AlO<sub>2</sub>、AlO + AlO である。このうち Al<sub>2</sub>O(3) + O は計算できなかつた。Al + AlO<sub>2</sub> の結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブは B3LYP では適切に表現できなかつたため  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)を用いて算出した。また Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O(1) + O、Al<sub>2</sub>(1) + O<sub>2</sub>、Al + AlO<sub>2</sub>、AlO + AlO である。このうち Al<sub>2</sub>(1) + O<sub>2</sub> は計算できなかつた。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-6-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-6-2 に示す。

この反応系への入口は AlO + AlO であると考えられる。この場合 Al<sub>2</sub>O(1) + O が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く AlO + AlO よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 4-2-7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + O、Al<sub>2</sub>O(3) + O<sub>2</sub>、Al + AlO<sub>3</sub>、AlO + AlO<sub>2</sub> である。このうち Al<sub>2</sub>O(3) + O<sub>2</sub> は計算できなかつた。また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>O(1) + O<sub>2</sub>、Al + AlO<sub>3</sub>、AlO + AlO<sub>2</sub> である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-7-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-7-2 に示す。

この反応系への入口は Al<sub>2</sub>O(1) + O<sub>2</sub> であると考えられる。この場合 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + O が出口となると考えられる。これは TS が小さくエネルギー的に不利も小さい(ともに+20 kJ 程度)からである。

#### 4-2-8 Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) + O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + O<sub>2</sub>、AlO + AlO<sub>3</sub>、AlO<sub>2</sub> + AlO<sub>2</sub> である。また Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + O<sub>2</sub>、AlO + AlO<sub>3</sub>、AlO<sub>2</sub> + AlO<sub>2</sub> である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 4-2-8-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-8-2 に示す。

この反応系への入口は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + O<sub>2</sub> であると考えられる。この場合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) + O が出口となると考えられる。これは大きな TS がなくエネルギー的に不利も小さい(+50 kJ 程度)からである。

#### 4-2-9 Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub> を中間体とする反応系の計算結果

第3章で述べたように、Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>の生成は均一核生成による気相からの凝縮に相当することから、検討時間節約のために反応速度定数の算出手順を簡略化した。具体的には Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(1)・Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(3)を生成しうるすべての素反応組み合わせについて検討するのではなく、これまでに検討してきた分子の中での Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(1)・Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(3)を生成しうる素反応組み合わせについてのみ検討することとした。

Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(1)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3)である。このうち Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3)は計算できなかった。導出した部分反応ダイアグラムを Fig. 4-2-9-1 に、この部分反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-9-2 に示す。

この反応系への入口は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3)であると考えられる。この場合 Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(1)が出口となると考えられる。これは Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(1)が大分子でありエネルギーを分配できる自由度が多いため、反応開始時に持っている衝突エネルギーを第三体へ渡して基底状態へ落ち着くまで解離せずにいるからである。

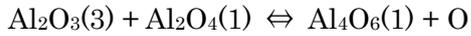
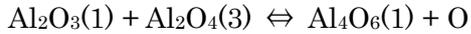
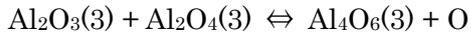
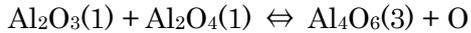
Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3)、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3)である。このうち Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(1)は計算できなかった。導出した部分反応ダイアグラムを Fig. 4-2-9-3 に、この部分反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 4-2-9-4 に示す。

この反応系への入口は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(3)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3)であると考えられる。この場合 Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(3)が出口となると考えられる。

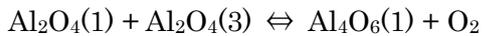
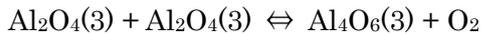
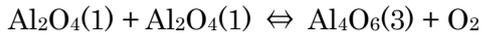
#### 4-2-10 さらになる量体化過程

より大きな分子生成は均一核生成による気相からの凝縮に相当することから、検討時間節約のために反応速度定数の算出手順をさらに簡略化した。具体的には下記素反応式において分子衝突が反応の律速であると仮定し、結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブのみを計算に用いることとした。採用した素反応組み合わせを下記に示す。

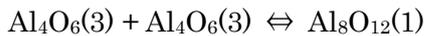
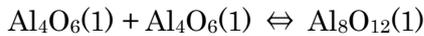
Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub>系



Al<sub>4</sub>O<sub>8</sub>系

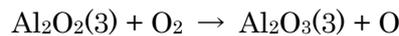
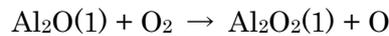
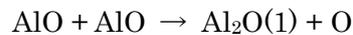


Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>系

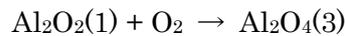


#### 4-2-11 反応ダイアグラムから想定される反応経路

4-2-1~4-2-9における反応ダイアグラムの考察から、起こることが予想された素反応式をまとめて以下に示す。



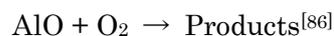
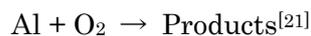
なお分子が十分に大きく衝突エネルギーを第三体へ渡して基底状態へ落ち着くまで解離せずにいられるのであれば、以下の素反応も起こることが考えられる。



生成した Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は量体化過程によって速やかに Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>、Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub>、、、へ凝縮すると考えられる。

#### 4-3 反応速度定数の計算値と実験値との比較

Al/O<sub>2</sub>反応系において反応速度定数が実測されているのは下記2素反応のみである。



これらの反応速度定数測定条件は、本研究で想定し計算に用いた反応条件とかけ離れているため、実験条件にあわせてあらためて反応速度定数を算出し直して比較をおこなった。結果を Fig. 4-3-1 に示す。

$\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$  の場合、最も乖離している 1000 K において実験値は計算値の 0.6 倍である。反応速度定数計算において、分子のエネルギー計算値が  $\pm 1 \text{ kJ/mol}$  違うと反応速度定数は  $2^{-1} \sim 2^{+1}$  倍変化することが報告<sup>[104]</sup>されている。CBS-QB3 法の計算精度が  $\pm$  数 kcal/mol (すなわち  $\pm$  数十 kJ/mol) であるため反応速度定数は  $10^{-1}$  倍  $\sim 10^{+1}$  倍変化してもおかしくない。このことを考えると”0.6 倍”はよく一致していると言することができる。また実験値は負の温度依存性を示すが計算値は正の温度依存性を示している。これは  $\text{Al}(^2\text{P}_{3/2})\text{-O}_2$  に働く四重極-四重極相互作用を計算できていないことが原因である<sup>[66]</sup>、とされている。

$\text{AlO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$  の場合、最も乖離している 1200 K において実験値は計算値の 13.8 倍である。これは CBS-QB3 法の計算精度を考えるとよく一致していると言することができる。また温度依存性について計算値は実験値と一致している。

#### 4-4 構築した詳細化学反応モデルと反応計算による分析

以上において構築した詳細化学反応モデルを、すなわち算出した反応速度定数を修正 Arrhenius 式へフィッティングした結果を Table 4-4-1 に示す。なお付録には 1 bar  $\sim$  100 bar における反応速度定数を Chemkin 形式にて記載している。また構築した詳細化学反応モデルの挙動を検証すべく反応シミュレーションを実施した。

##### 4-4-1 平衡計算結果との比較

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 0$  について、平衡計算および反応計算(反応時間 : 1 s)を実施し得られた各反応温度における反応物組成の比較を Fig. 4-4-1-1 に示す。x 軸に反応温度 [K] を、y 軸に mol 分率 [-] をとっている。ほぼすべての反応温度において平衡計算結果と反応計算結果とが一致していることから、構築した詳細化学反応モデルは  $\text{O}_2$  が十分に存在する条件下では妥当な挙動を示すと評価することができる。平衡計算・反応計算共におおよその反応温度において  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成するが、3000 K より高温では  $\text{AlO}$  が生成するように変化する。これは酸化アルミニウムの沸点に近い温度であることから酸化アルミニウムの蒸発/凝縮挙動<sup>[31-33,61,65,81,98,99]</sup>を表現していると考えられ、妥当な結果であると考えられる。

同様にガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  についての反応物組成の比較を Fig. 4-4-1-2 に示す。ほぼすべての反応温度において平衡計算結果と反応計算結果とが一致していることから、構築した詳細化学反応モデルは  $\text{O}_2$  が当量ギリギリしか存在しない条件下でも妥当な挙動を示すと評価することができる。また Fig. 4-4-1-1 と同様に、2500 K より高温では  $\text{Al} \cdot \text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}$  が生成するように変化するが、これは酸化アルミニウムの蒸発/凝縮挙動<sup>[31-33,61,65,81,98,99]</sup>を表現していると考えられる。酸化アルミニウムの蒸発/凝縮には  $\text{O}_2$  の出入りが伴うため、 $\text{O}_2$  に乏しい本条件では Fig. 4-4-1-1 と比べより低い温度で蒸発/凝縮がおこっても不自然ではない。

Table 4-4-1 Al/O<sub>2</sub>反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)

反応物			⇌	生成物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al	+	O	⇌	AlO			3.47E+13	0.32	0.00
Al	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub>			7.85E+02	1.77	29.00
AlO	+	O	⇌	AlO <sub>2</sub>			9.52E+01	1.72	26.72
Al	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO	+	O	5.99E+13	0.24	0.00
AlO	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>3</sub>			2.95E+28	-5.59	11.39
AlO <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlO <sub>3</sub>			1.47E+22	-4.43	172.59
AlO	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	O	1.27E+10	1.10	104.33
Al	+	Al	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> (1)			2.99E+13	0.23	0.00
Al	+	Al	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> (3)			7.22E+13	0.26	0.00
Al	+	AlO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)			1.30E+18	-2.01	4.56
Al <sub>2</sub> (3)	+	O	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)			9.05E-03	2.92	686.27
Al	+	AlO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> (3)	+	O	2.24E+12	0.69	359.95
Al	+	AlO	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O(3)			8.68E+17	-2.13	2.46
Al	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)			1.62E+03	1.66	50.31
AlO	+	AlO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)			2.14E+22	-3.01	4.90
Al <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)			3.97E-07	3.85	454.87
Al	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlO	2.56E+14	0.00	2.32
Al	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	3.65E+19	-1.57	250.60
AlO	+	AlO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	3.23E+17	-1.24	363.67
Al	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)			1.96E+08	0.00	232.20
AlO	+	AlO	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)			3.08E+17	-2.23	48.08
Al <sub>2</sub> O(1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)			8.07E+27	-4.60	15.26
Al	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	AlO	+	AlO	9.60E+10	0.82	-1.54
Al	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	O	2.15E+13	0.33	0.00
AlO	+	AlO	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	O	2.05E+18	-1.17	4.87
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)			2.23E-09	5.35	50.61
AlO	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)			1.84E+26	-4.34	10.39
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)			1.33E+19	-1.85	8.94
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlO <sub>2</sub>	5.78E+08	1.30	-4.20
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O	3.03E+09	1.31	-4.63
AlO	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O	7.71E+18	-1.75	4.57

Table 4-4-1 Al/O<sub>2</sub> 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 1)

反応物			⇌	生成物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)			1.21E-10	4.22	301.52
AlO	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)			2.77E+07	0.16	57.22
Al <sub>2</sub> O(1)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)			3.14E+28	-5.05	40.97
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)			1.41E+30	-4.99	20.03
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	AlO	+	AlO <sub>2</sub>	1.57E+09	0.96	0.00
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	O <sub>2</sub>	1.89E+12	0.78	0.00
Al	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O	2.69E+12	0.00	2.71
AlO	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	O <sub>2</sub>	4.52E+13	0.00	-1.94
AlO	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O	8.04E+13	0.00	-1.60
Al <sub>2</sub> O(1)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O	2.06E+15	-0.78	38.28
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)			1.49E+09	-1.10	153.93
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)			3.30E+09	-1.05	58.24
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)			2.83E+29	-5.24	19.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)			1.02E+32	-6.19	20.16
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	1.17E+12	0.00	9.14
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	1.65E+25	-3.54	14.22
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	O	4.80E+22	-3.01	12.73
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	5.20E+13	0.00	-1.94
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	O	1.24E+10	0.84	-4.35
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	O	8.38E+12	0.00	60.78
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)			3.22E+08	-0.70	63.62
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)			5.00E+21	-4.02	26.18
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)			2.90E+29	-5.19	12.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)			2.12E+32	-6.03	19.14
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	2.20E+07	1.42	4.49
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O <sub>2</sub>	6.04E+20	-2.21	9.91
AlO	+	AlO <sub>3</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	O	4.17E+17	-1.10	7.23
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O <sub>2</sub>	4.98E+19	-1.72	6.22
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	O	4.74E+14	-0.11	2.99
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	O	7.28E+14	-0.16	129.20

Table 4-4-1 Al/O<sub>2</sub> 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 2)

反応物			⇌	生成物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)			6.5E+22	-2.6	9.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)			6.4E+11	0.3	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	3.3E+11	-1.0	47.5
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)			9.4E+14	-0.3	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)			2.9E+15	-0.6	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	1.7E-08	5.6	49.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	O	6.5E+10	0.0	-7.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	O	6.1E+10	0.0	-7.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	O	2.2E+16	-0.8	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	O	2.2E+16	-0.8	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	2.7E+14	-1.1	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	O <sub>2</sub>	2.6E+14	-1.1	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	O <sub>2</sub>	1.6E+25	-3.8	16.3
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>8</sub> O <sub>12</sub>			2.8E+32	-6.2	29.8
Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>8</sub> O <sub>12</sub>			3.1E+32	-6.2	29.8
Al <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (1)	+	Al <sub>8</sub> O <sub>12</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>16</sub> O <sub>24</sub>			6.7E+12	0.5	0.0

#### 4-4-2 酸化アルミニウム生成時間

ガス条件 Al : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 0 および Al : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25 についての、反応温度ごとの Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成量の時間変化を Fig. 4-4-2-1 に示す。x 軸に反応温度[K]を、y 軸に反応時間[ms]を、z 軸に Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> へ変換した Al の割合[atm%]をとっている。どちらのガス条件においても 2500 K 以下では 1 ms 以内にほとんどの Al が Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> へ変化するのに対して、2500 K 以上では反応温度が上昇するにつれて急激に Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成速度が低下していくことがわかる。これは酸化アルミニウムの沸点に近い温度であることから酸化アルミニウムの蒸発/凝縮挙動<sup>[31-33,61,65,81,98,99]</sup>を表現していると考えられ、現実には即した結果であると考えられる。また、反応系内の O<sub>2</sub> 割合が多くなると Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成速度が数倍ほど早くなることがわかる。これはアルミニウム粒子燃焼時間の傾向<sup>[8,47,69]</sup>を表していると考えられる。以上より、構築した詳細化学反応モデルは O<sub>2</sub> が当量以上存在していれば妥当な挙動を示すと評価することができる。

#### 4-4-3 反応経路分析

Al が Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> へと変化していく反応経路を分析するためには各素反応を通過する物質の通

過速度および通過方向(Chemkin 中での Rate of Production、ROP)、そして反応中に表れる生成物の多寡が重要となる。

定温反応における反応物組成の時間変化の一例を Fig. 4-4-3-1、Fig. 4-4-3-2 に示す。x 軸に反応時間[ms]を、y 軸に mol 分率[-]をとっている。反応温度はアルミニウム粒子燃焼の代表温度として 2000 K、2500 K、3000 K とした。このデータと同反応温度における各素反応の ROP をもとに構築した反応経路を Fig. 4-4-3-3 に示す。得られた反応経路は、4-2-11 にて反応ダイアグラムの考察から組み立てた反応経路とおおむね同等であったため妥当な結果であると考えられる。

## 4-5 結論

本章でおこなったこと・判明したことは以下の通りである。

- ・ CBS-QB3 法を用いて安定構造・Adduct・TS の原子配置と熱力学データを算出した。また文献値・実験値と比較した結果 CBS-QB3 法の計算精度の範囲内で良く一致していた。
- ・ 酸化アルミニウムの標準生成エンタルピーから化学反応によってまかなわれるエンタルピー変化量を算出し、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$  生成による熱的な充足率を計算した。その結果、本詳細化学反応モデルにおける最終生成物  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4 = \text{Al}_8\text{O}_{12}$  では化学過程におけるエンタルピー変化を 88%までしか表現できないことが判明したが、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$  生成過程は燃焼場からある程度離れて反応場温度が低下するまでは重要でないことから、燃焼解析をおこなう上では大きな問題にはならないと評価した。
- ・ 各中間体を生成しうる反応ダイアグラムを、安定構造・Adduct・TS についての CBS-QB3 計算結果と結合/解離過程のポテンシャルエネルギーカーブについての B3LYP/6-311G(d,p) 計算結果(もしくは  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p) 計算結果もしくは M06-2X/6-311G(d,p) 計算結果)とに基づいて構築した。また反応エネルギーの観点から、構築した反応ダイアグラムをもとにして Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化する反応経路を推定した。
- ・ 構築した反応ダイアグラムへ反応速度理論を適用して各素反応の反応速度定数を算出した。得られた反応速度定数のうち実験値のある  $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$ 、 $\text{AlO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$  については比較をおこない CBS-QB3 法の計算精度内で良く一致していることを確認した。
- ・ 算出した反応速度定数を修正 Arrhenius 式へフィッティングし、分子の熱力学データとともに Chemkin 形式へまとめた。

- ・ 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 0$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ )について、平衡計算・反応計算(反応時間 1 s)を用いて Al 燃焼生成物組成を算出した。どちらの計算においても高温( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 0$  の場合は 3000 K 以上、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合は 2500 K 以上)になると  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  ではなく  $\text{AlO}$  などが生成するようになった。これは酸化アルミニウムの蒸発/凝縮挙動と関係があると考えられた。またどちらのガス条件においても平衡計算結果と反応計算結果とが良く一致しているため、構築した詳細化学反応モデルは妥当な挙動を示すと評価することができた。
- ・ 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 0$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ )について、 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成時間を算出した。どちらのガス条件においても 2500 K 付近を境に、より低温では 1 ms 以内にほとんどの Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化したのに対し、より高温になるにつれ  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が遅くなっていった。また  $\text{O}_2$  濃度が高くなると  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が向上した。これらの反応挙動はアルミニウム粒子燃焼実験結果と同じ傾向を示しているため、妥当な挙動であると考えられた。
- ・ 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 0$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ )について、反応中に表れる生成物の多寡と各素反応の ROP から Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へと変化していく反応経路を推定した。得られた反応経路は反応エネルギーの観点から推定した反応経路とおおむね同等であったため妥当な結果であると考えられた。

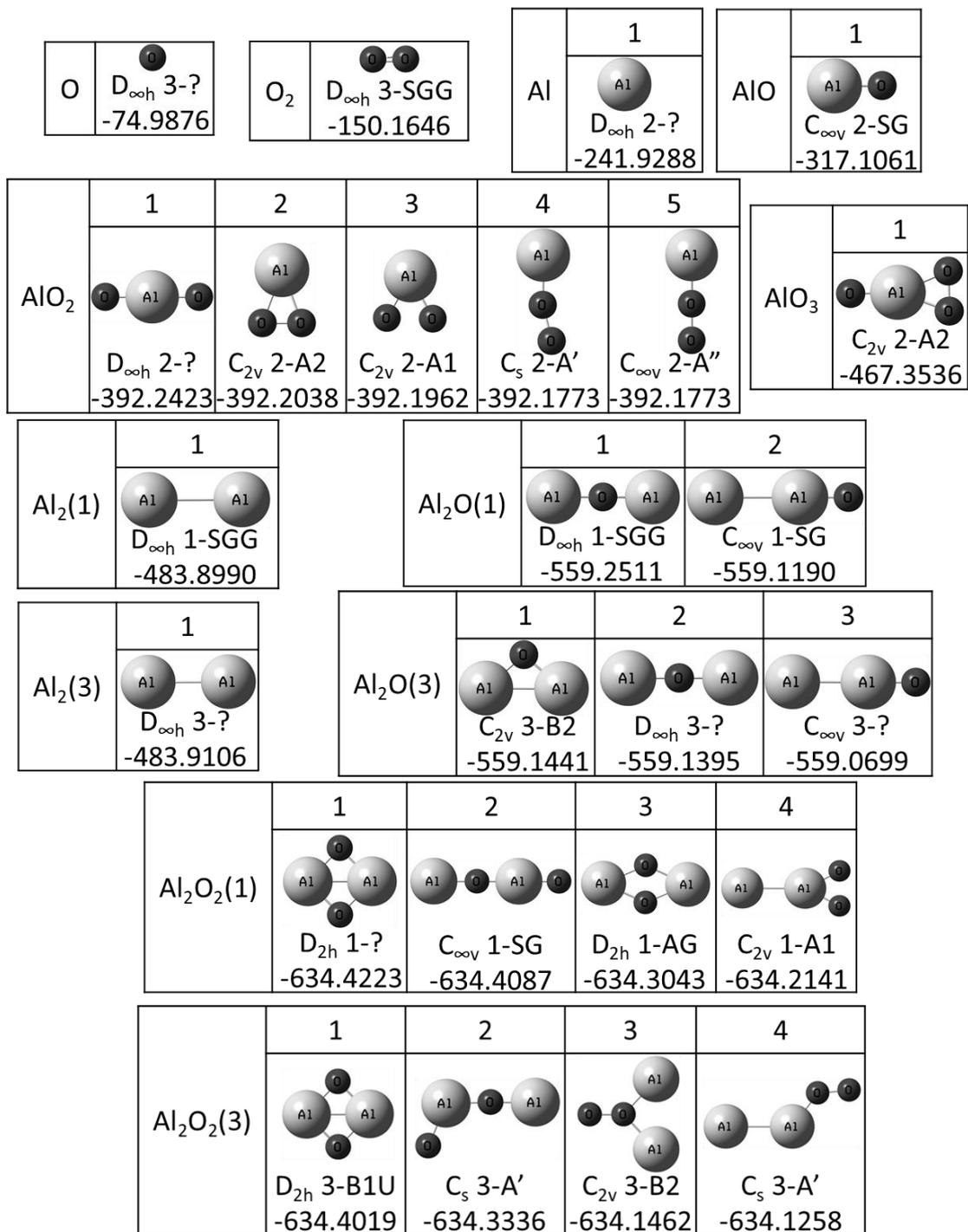


Fig. 4-1-1  
Al/O<sub>2</sub> 反応系における安定分子構造-1

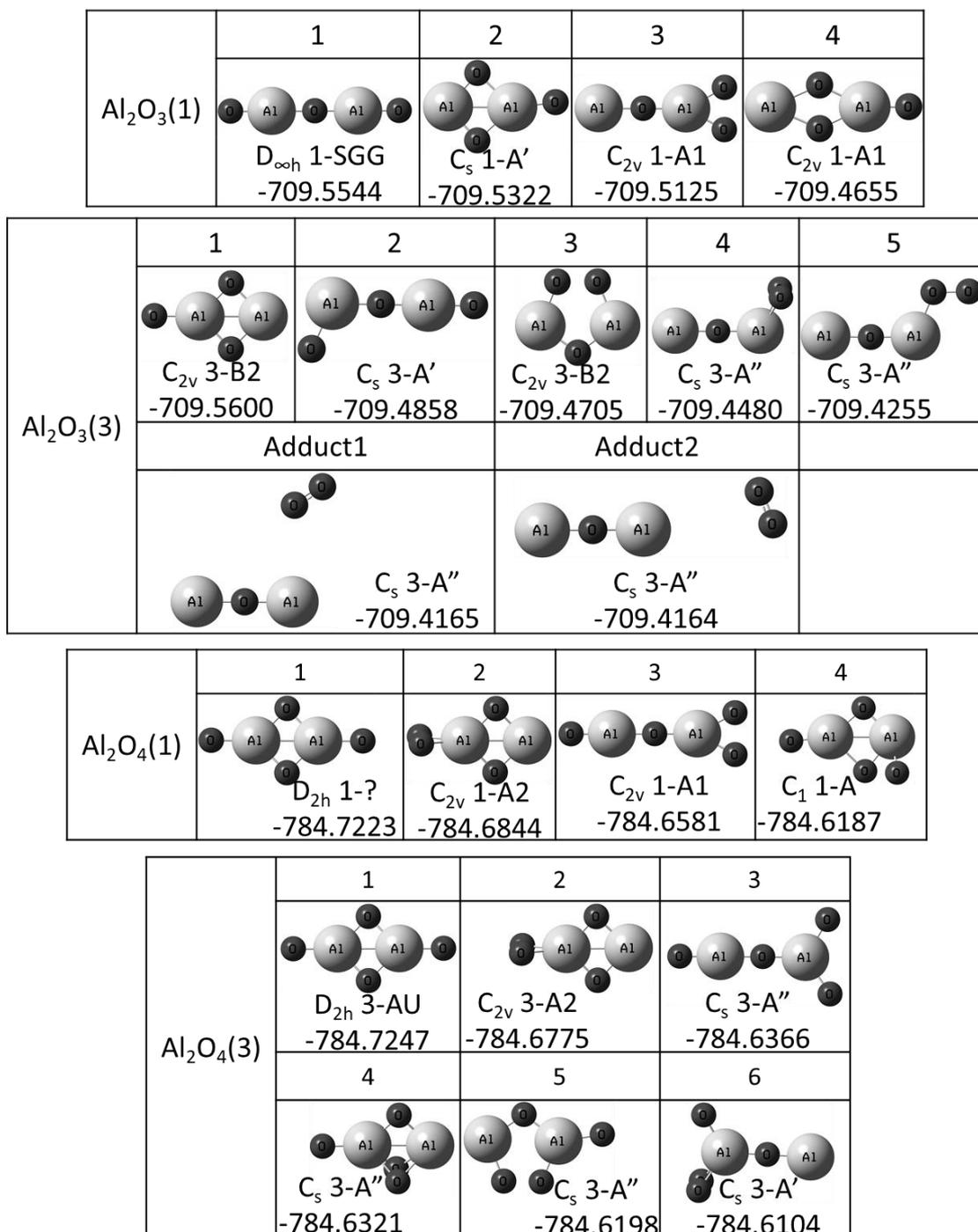


Fig. 4-1-1  
Al/O<sub>2</sub> 反応系における安定分子構造-2

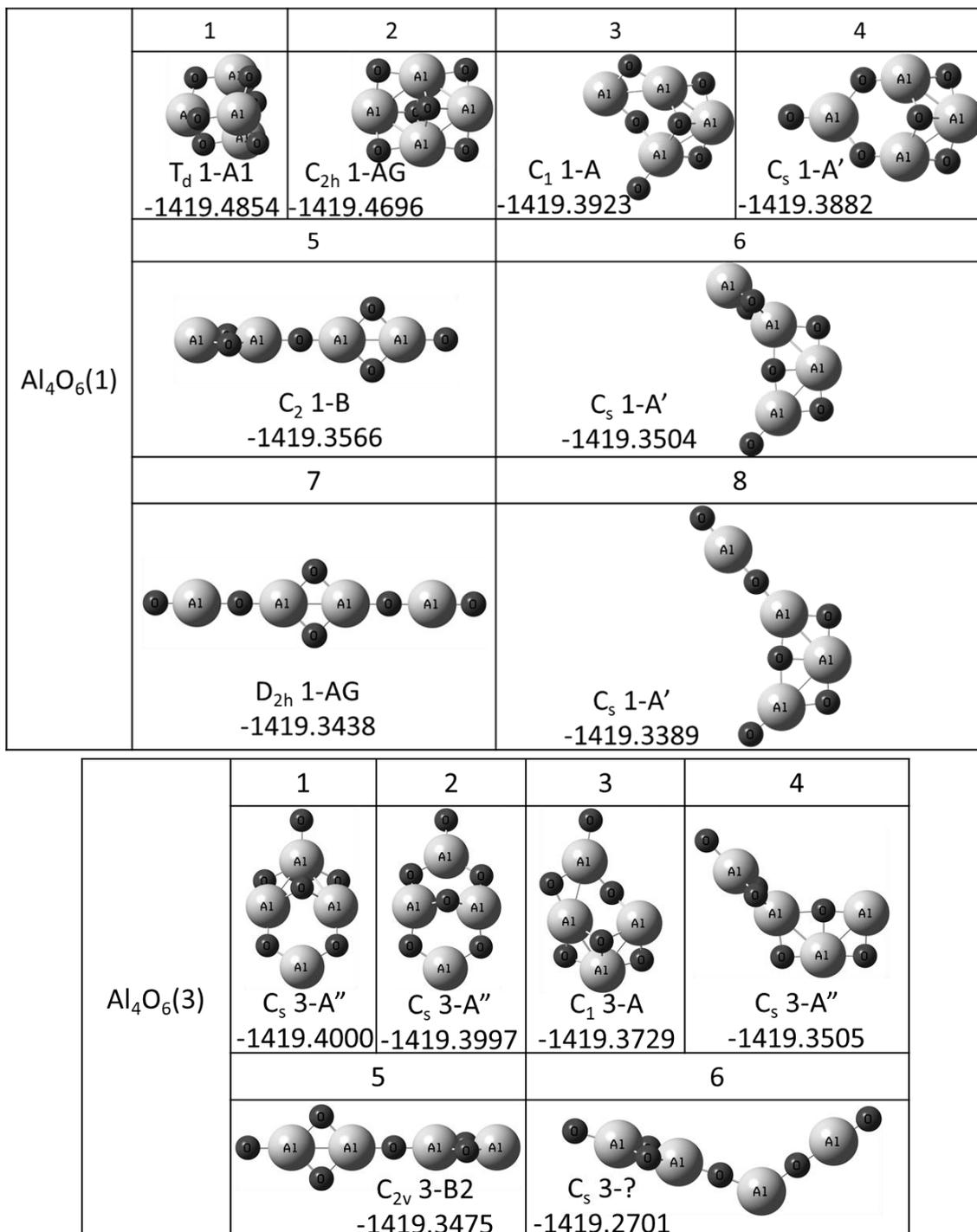


Fig. 4-1-1  
Al/O<sub>2</sub> 反応系における安定分子構造-3

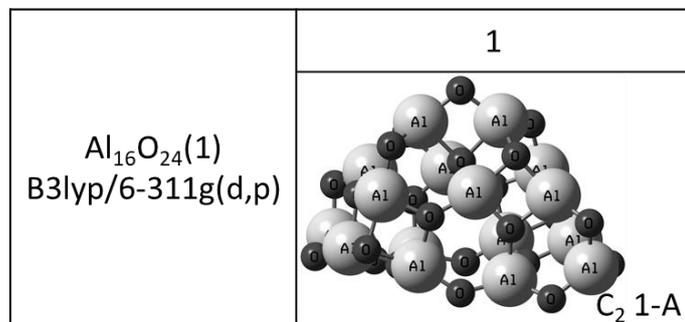
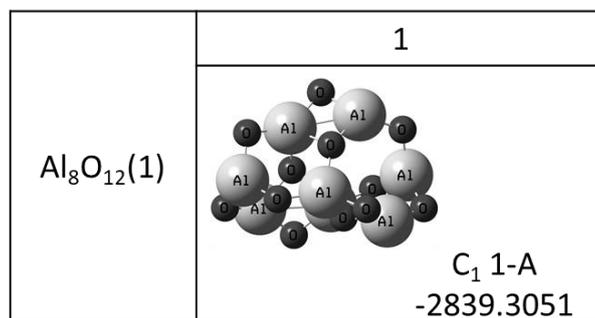


Fig. 4-1-1  
Al/O<sub>2</sub> 反応系における安定分子構造-4

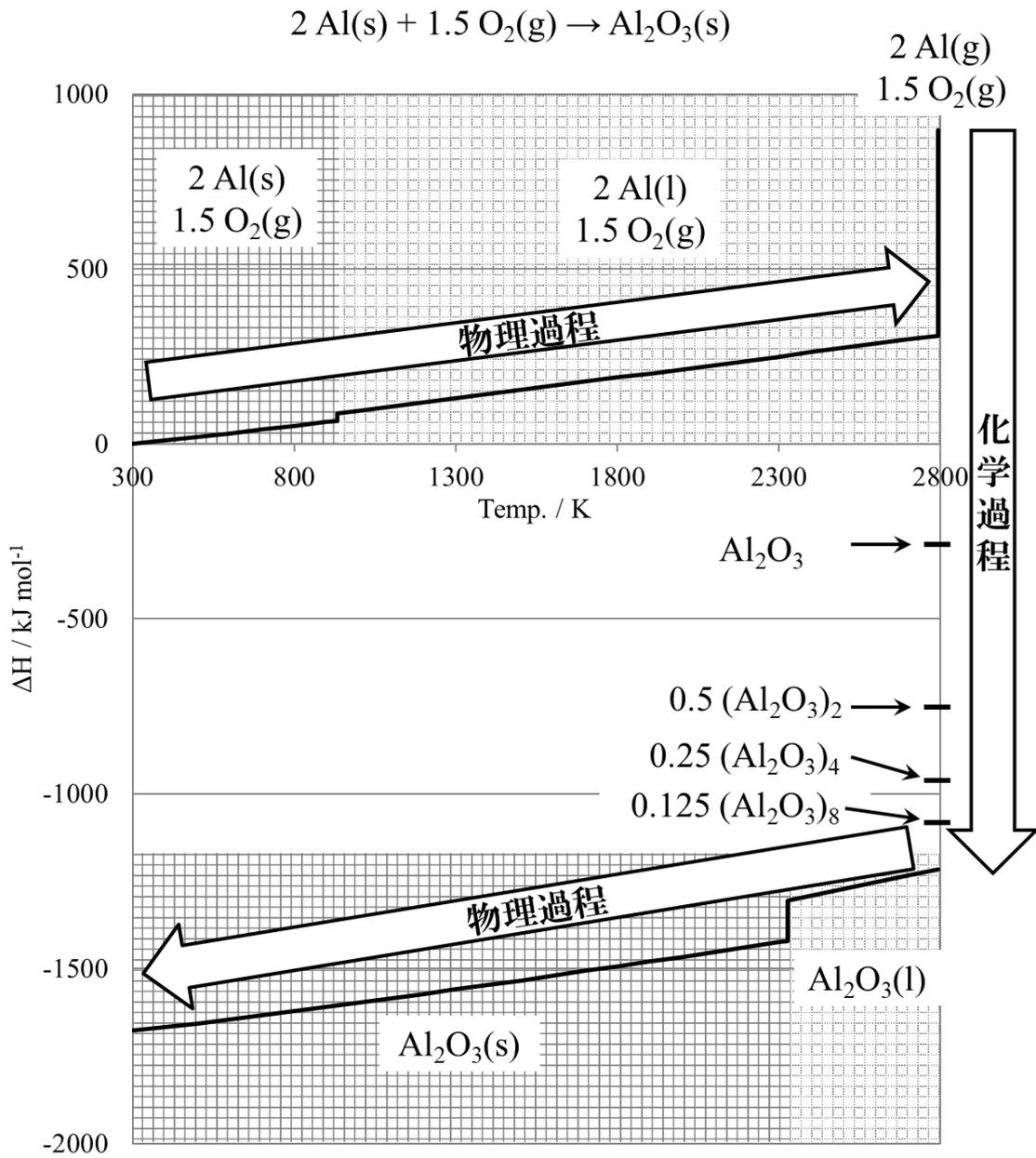


Fig. 4-1-2  
アルミニウム燃焼熱ダイアグラム

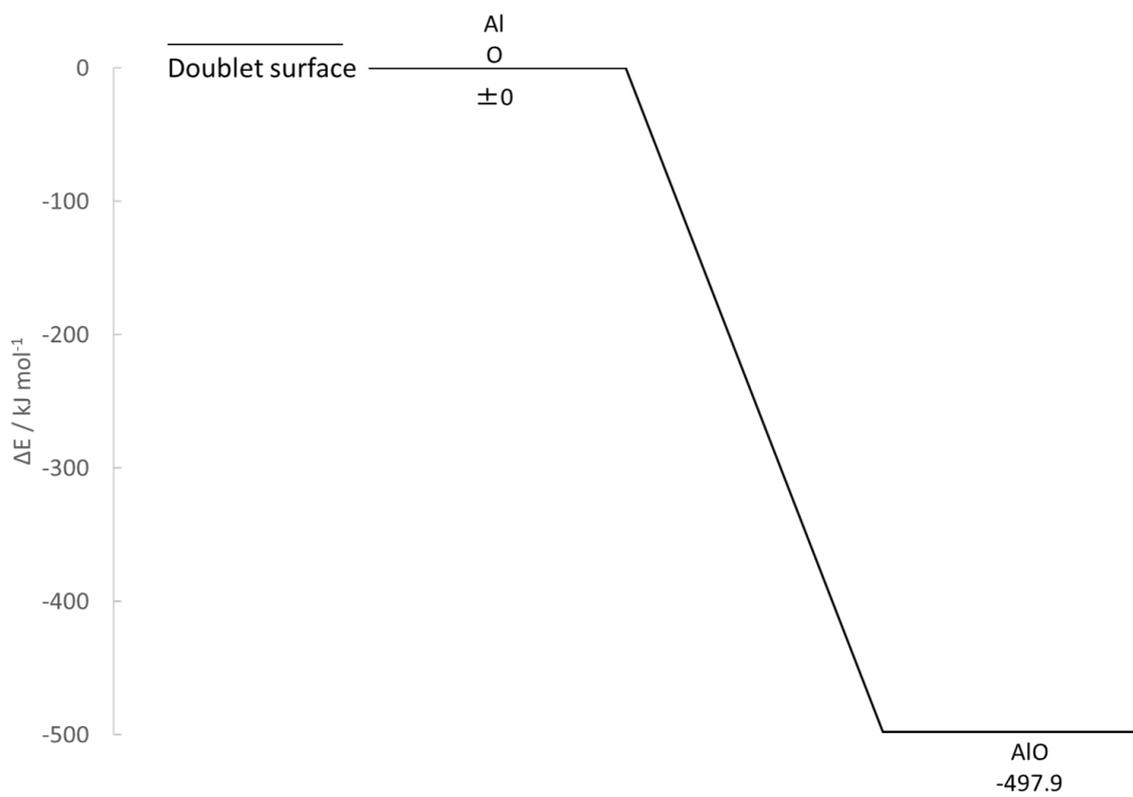
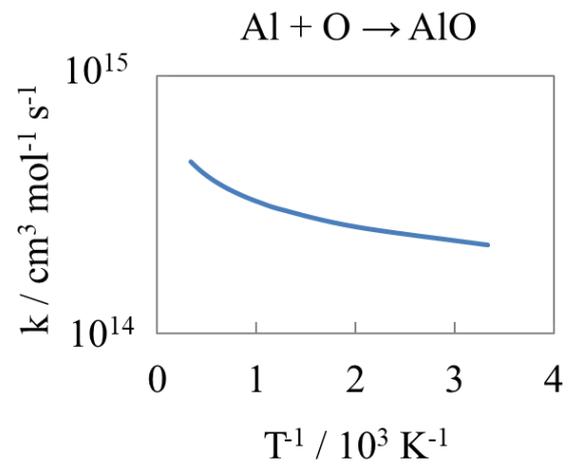


Fig. 4-2-1-1  
AlO 系の反応ダイアグラム



— :HPL

Fig. 4-2-1-2  
AlO 系の反応速度定数

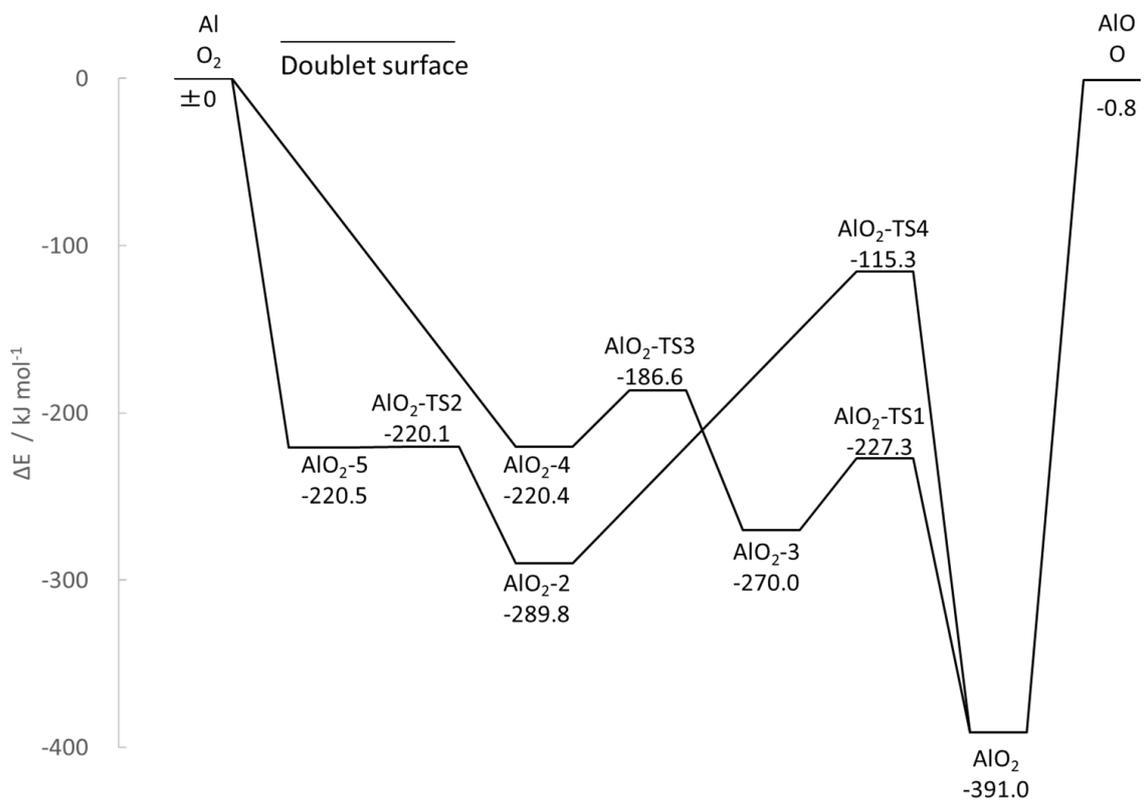


Fig. 4-2-2-1  
AlO<sub>2</sub>系の反応ダイアグラム

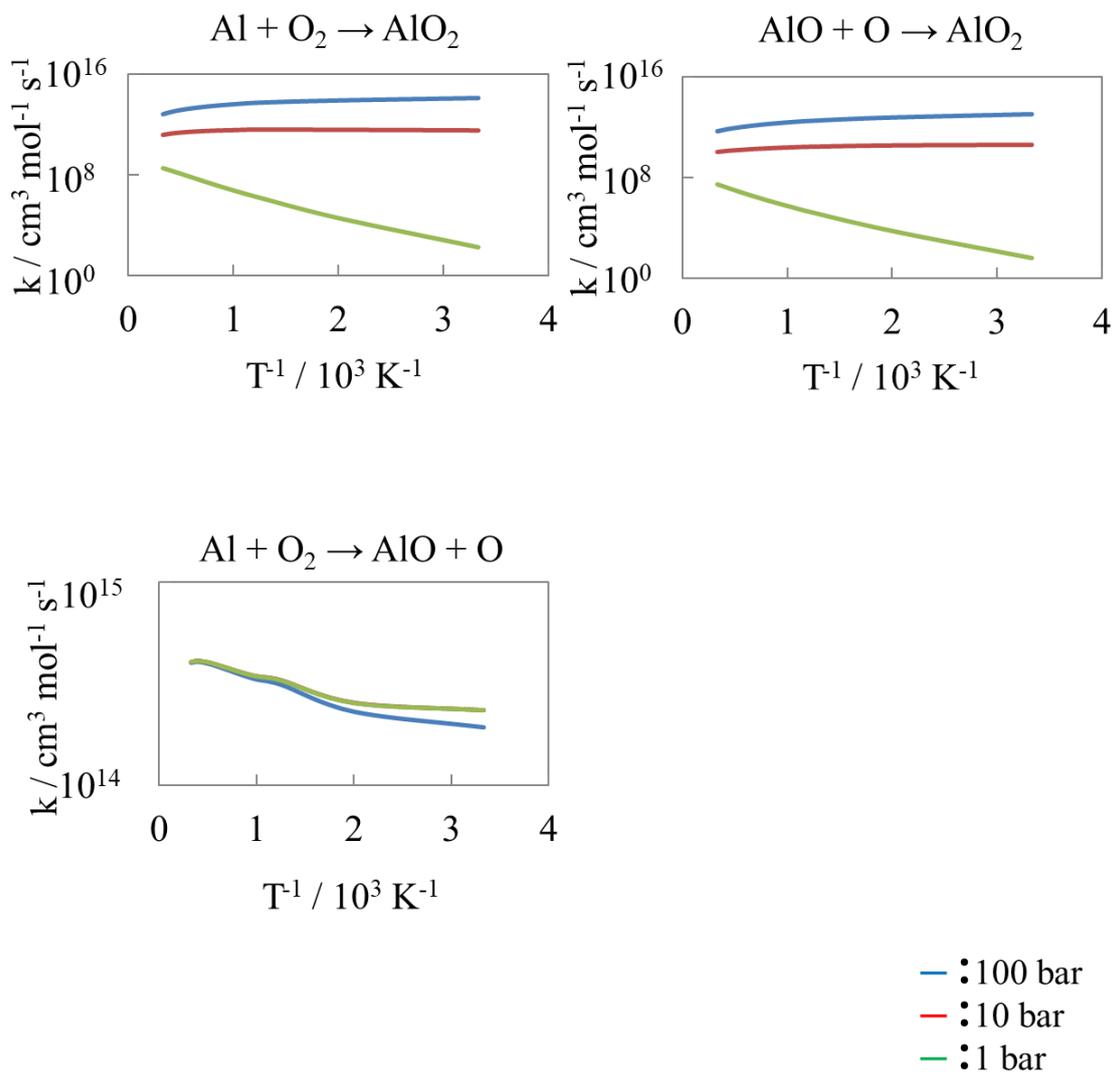


Fig. 4-2-2-2  
 $\text{AlO}_2$ 系の反応速度定数

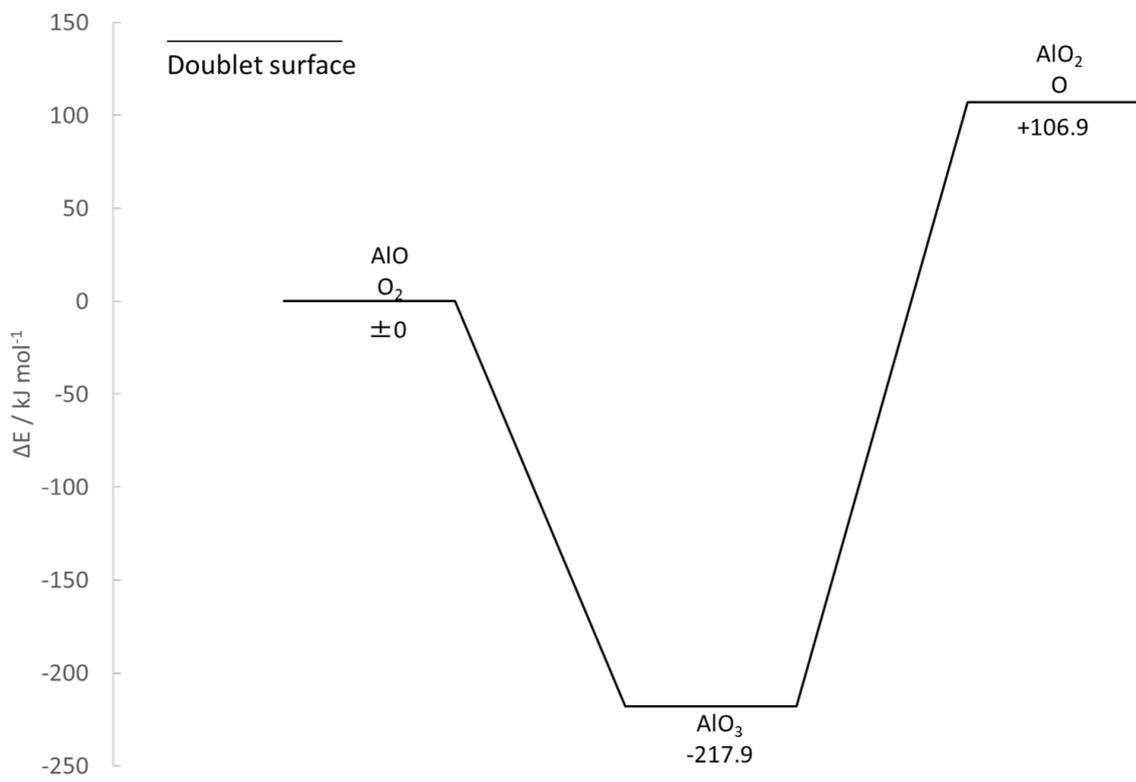


Fig. 4-2-3-1  
 $\text{AlO}_3$ 系の反応ダイアグラム

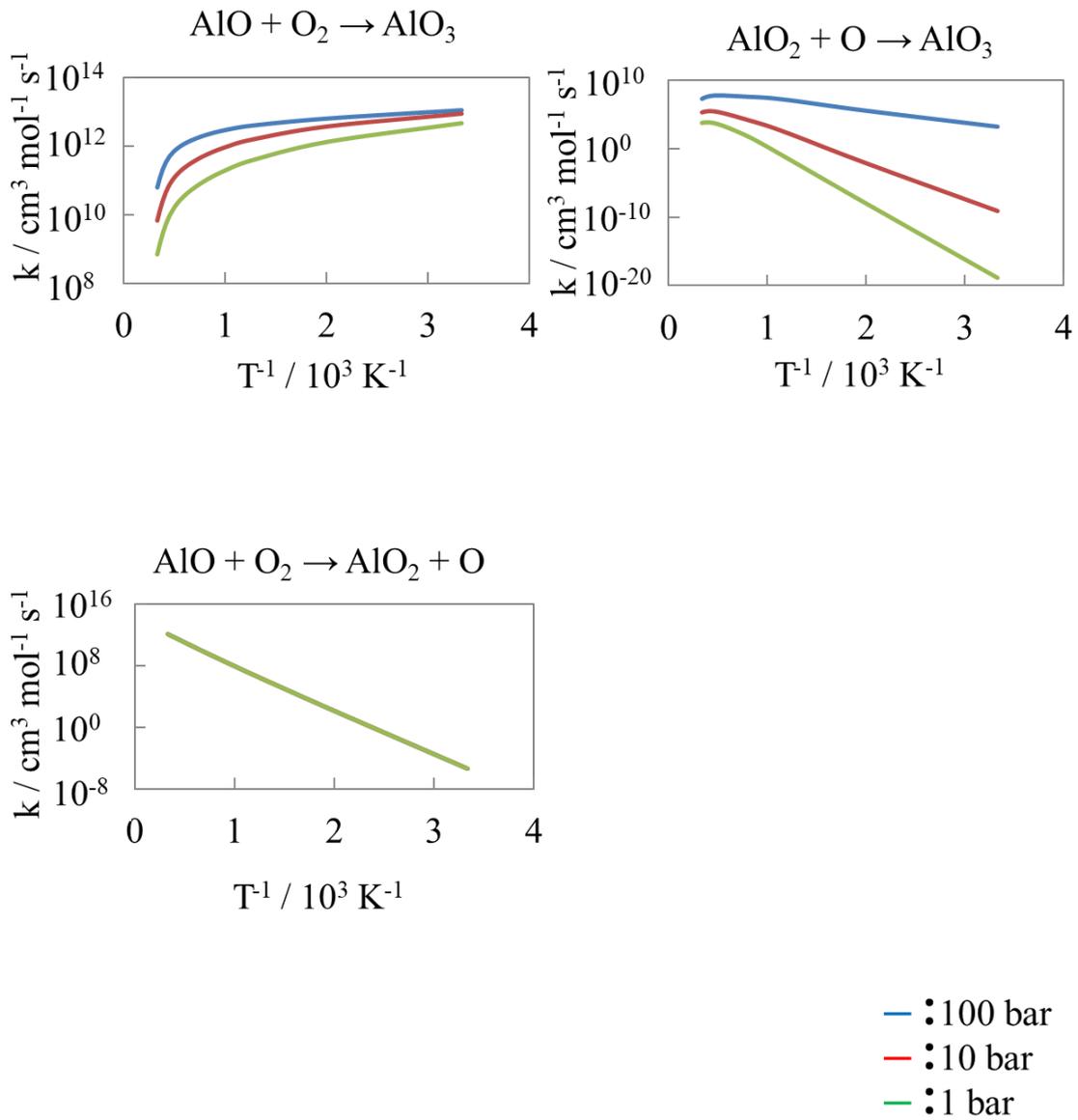


Fig. 4-2-3-2  
 $\text{AlO}_3$ 系の反応速度定数

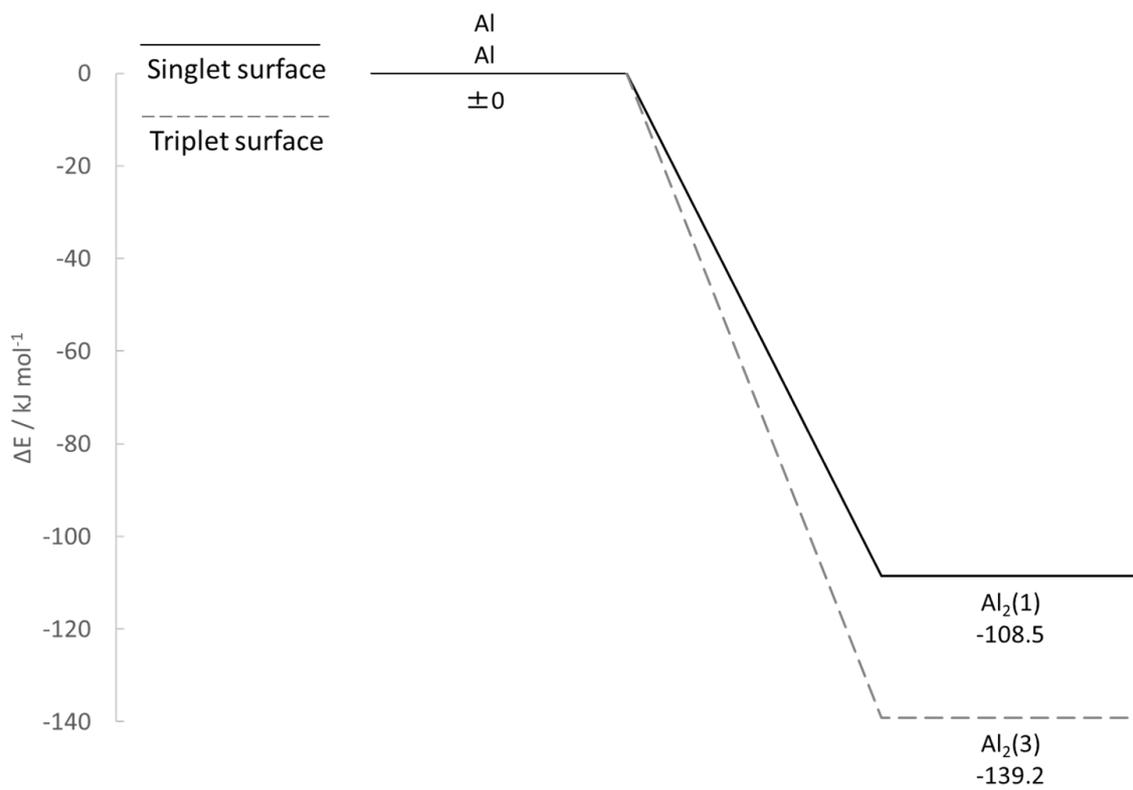
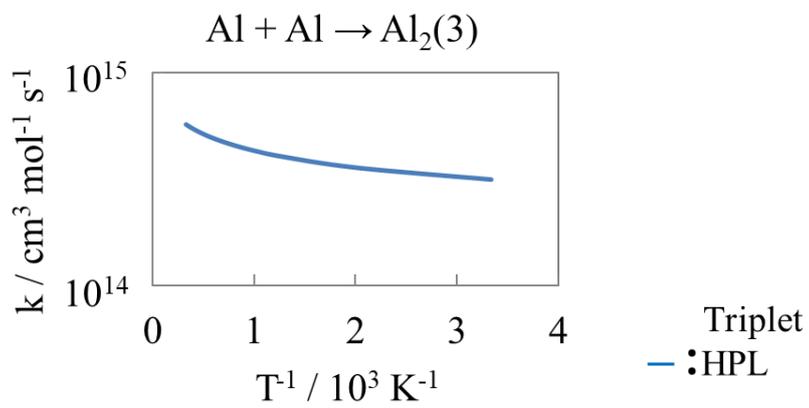
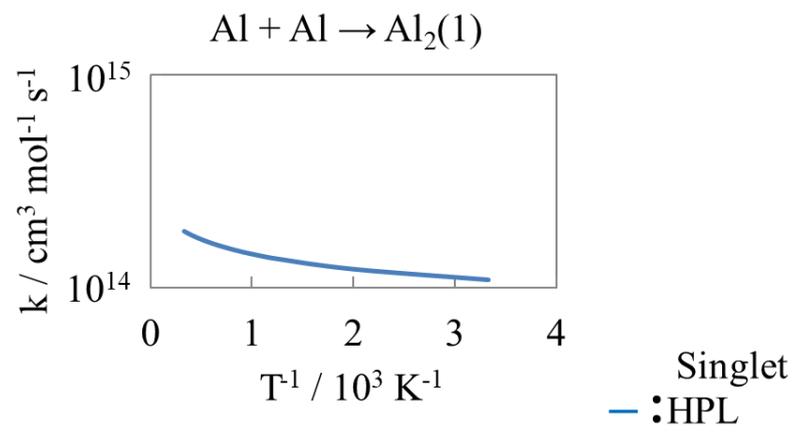


Fig. 4-2-4-1  
Al<sub>2</sub>系の反応ダイアグラム



**Fig. 4-2-4-2**  
 $\text{Al}_2$ 系の反応速度定数

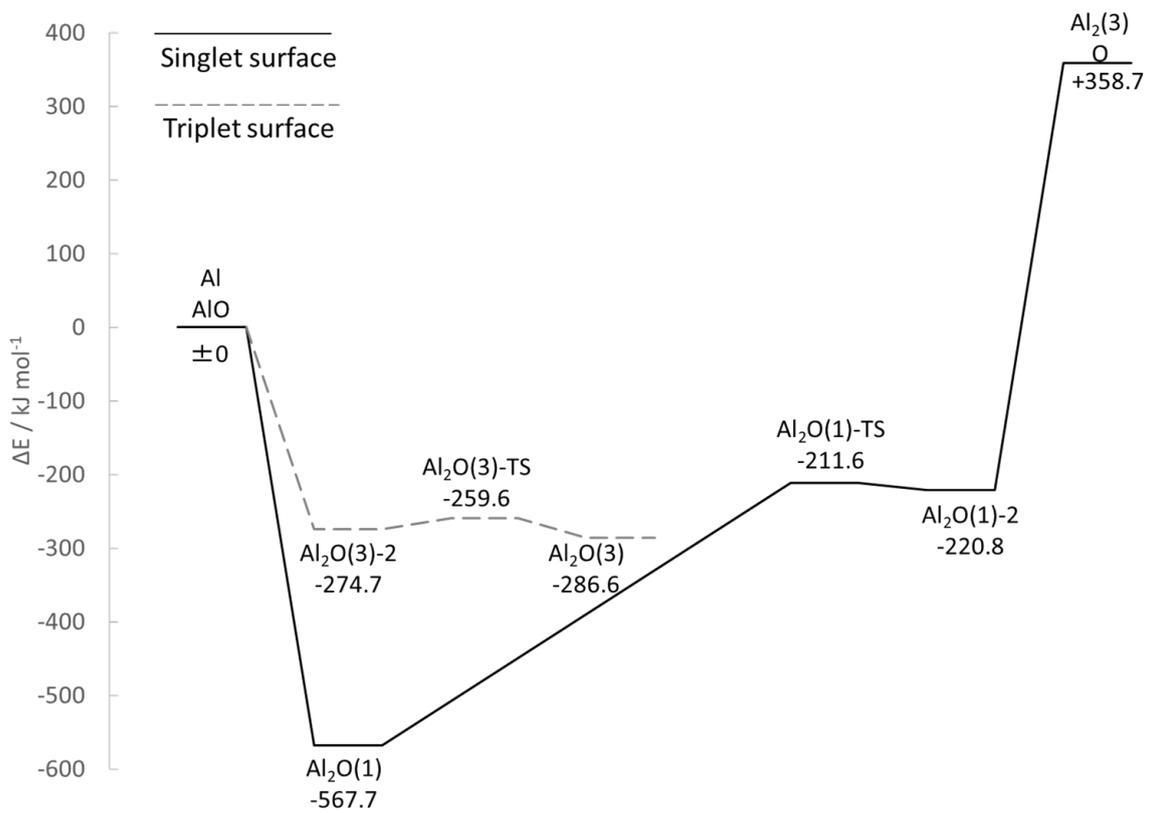


Fig. 4-2-5-1  
Al<sub>2</sub>O 系の反応ダイアグラム

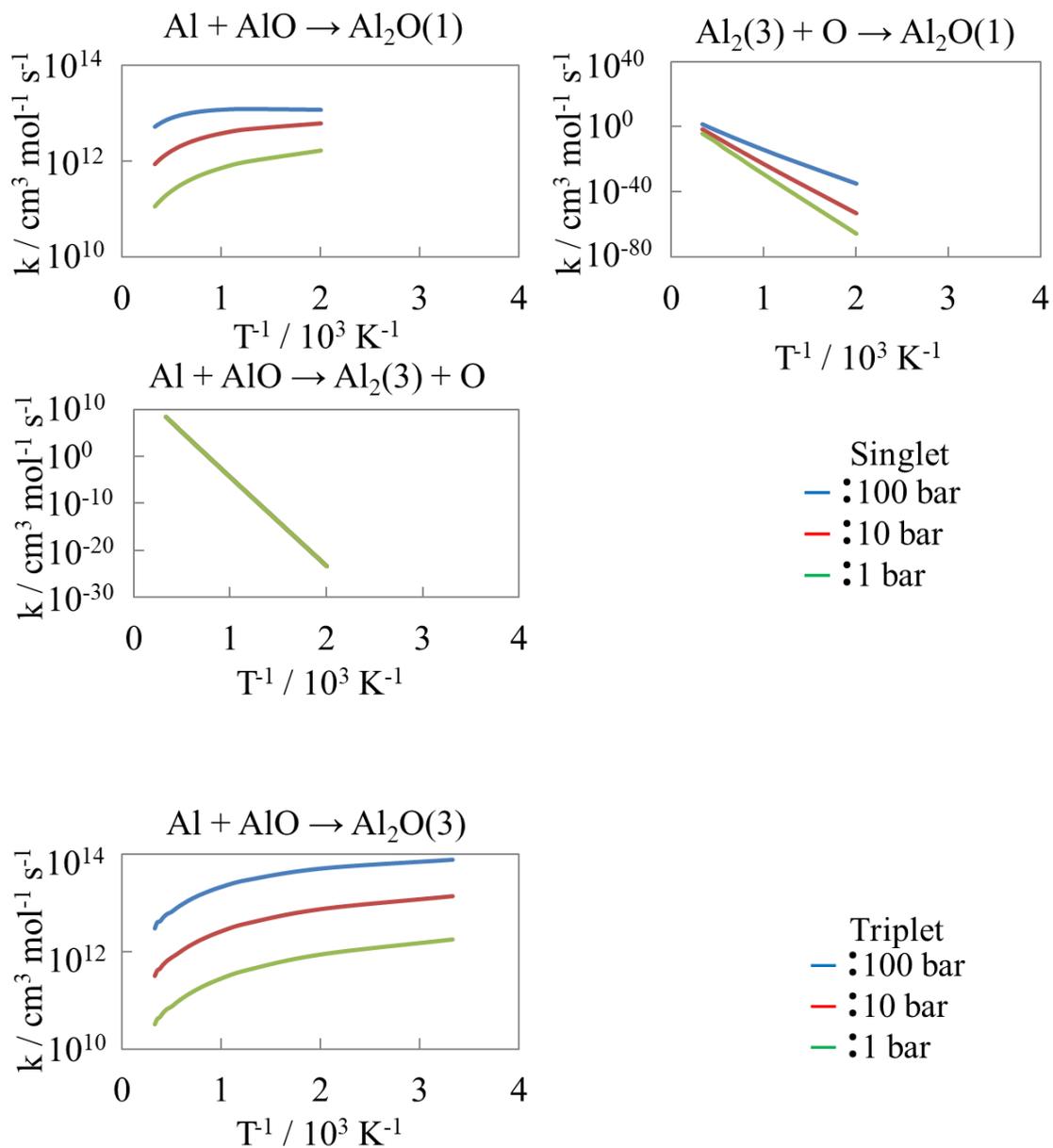


Fig. 4-2-5-2  
Al<sub>2</sub>O 系の反応速度定数

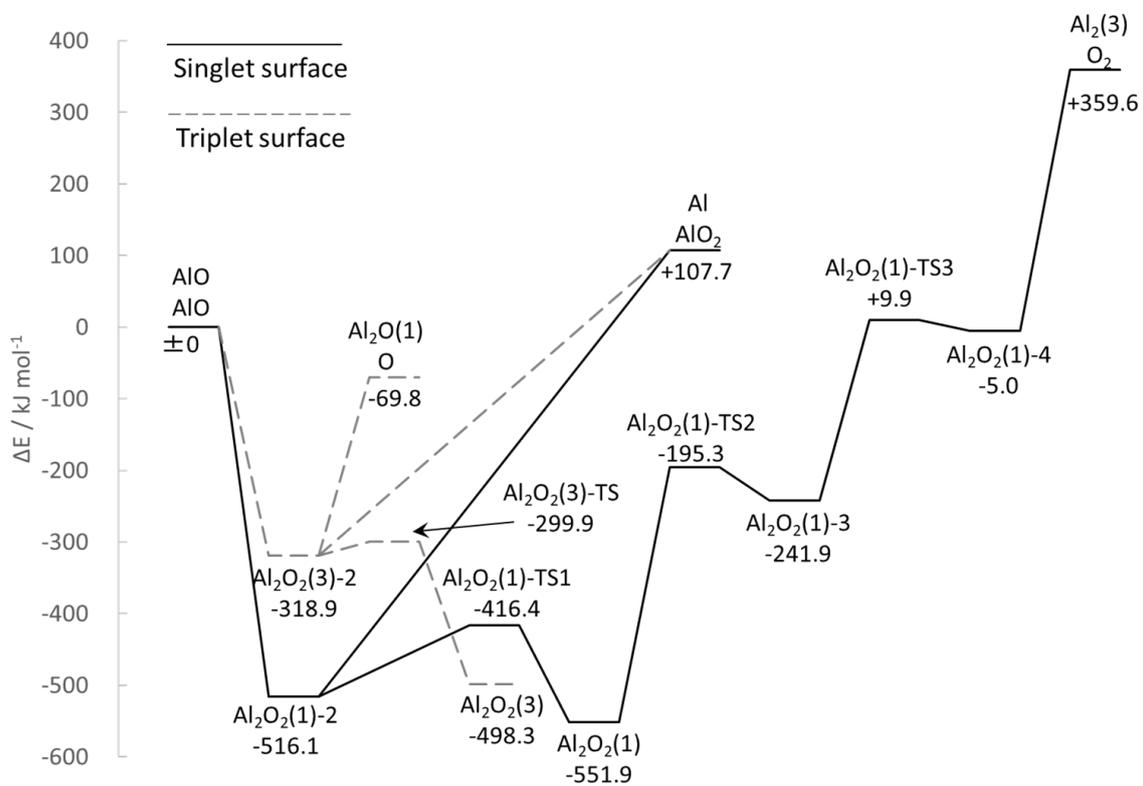


Fig. 4-2-6-1  
 $\text{Al}_2\text{O}_2$ 系の反応ダイアグラム

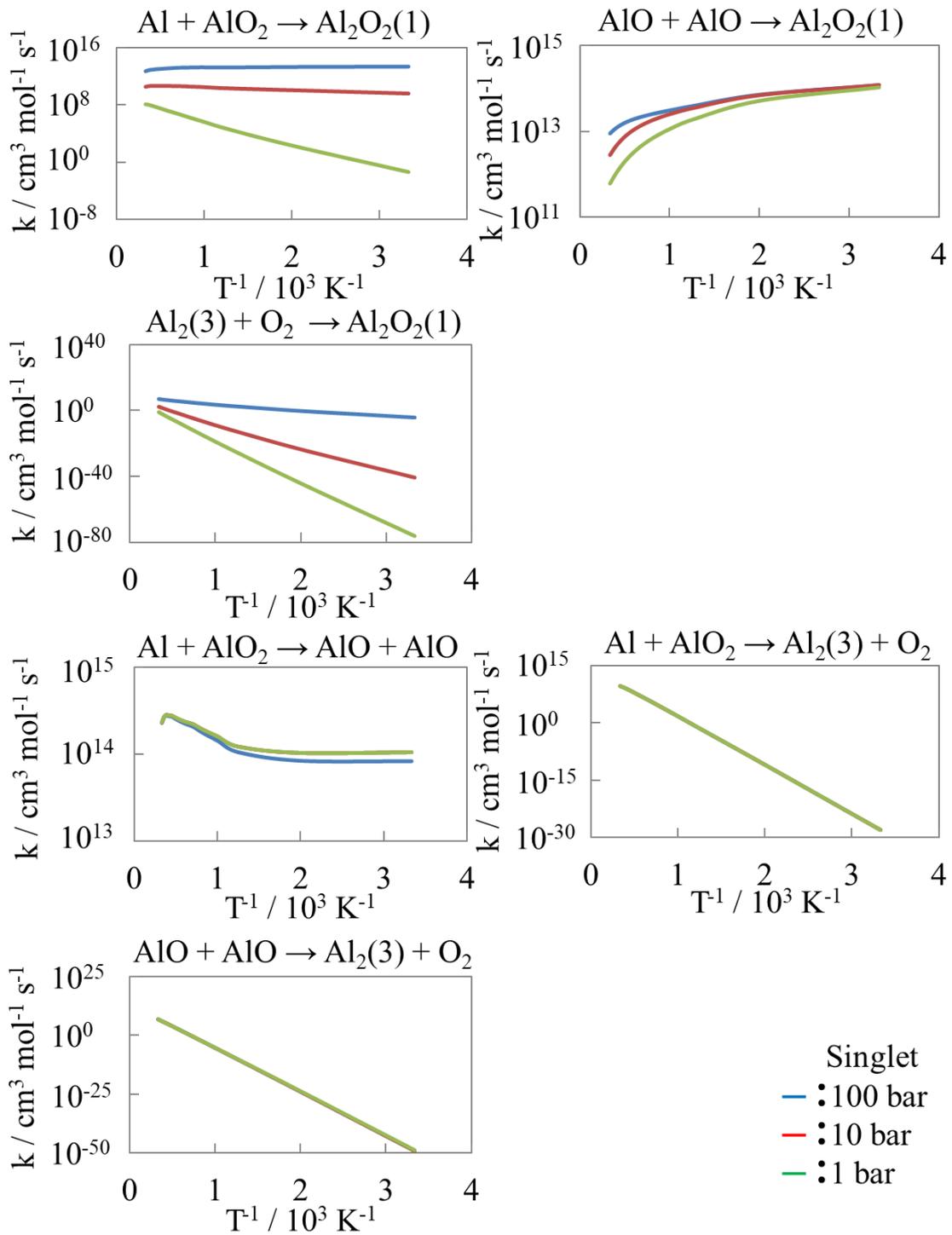


Fig. 4-2-6-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2$  系の反応速度定数-1

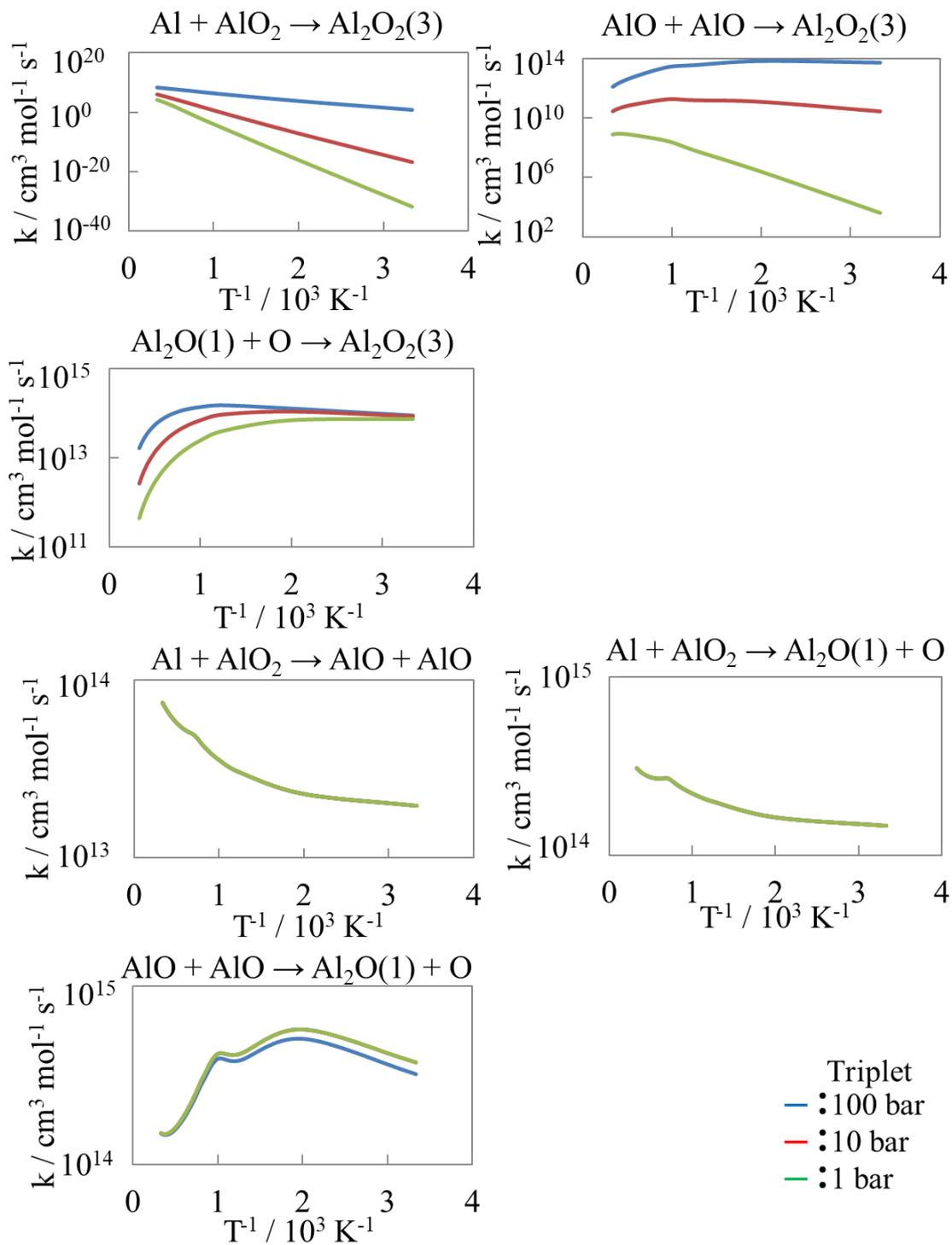


Fig. 4-2-6-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2$  系の反応速度定数-2

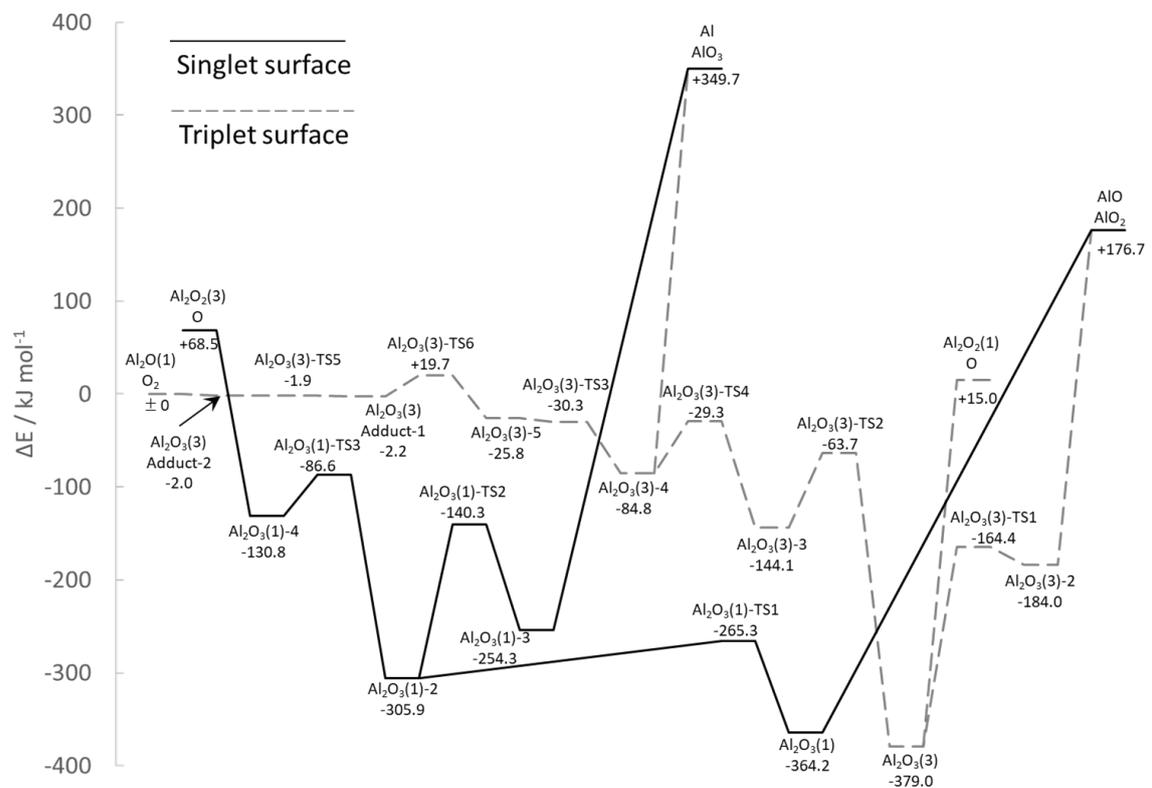


Fig. 4-2-7-1  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の反応ダイアグラム

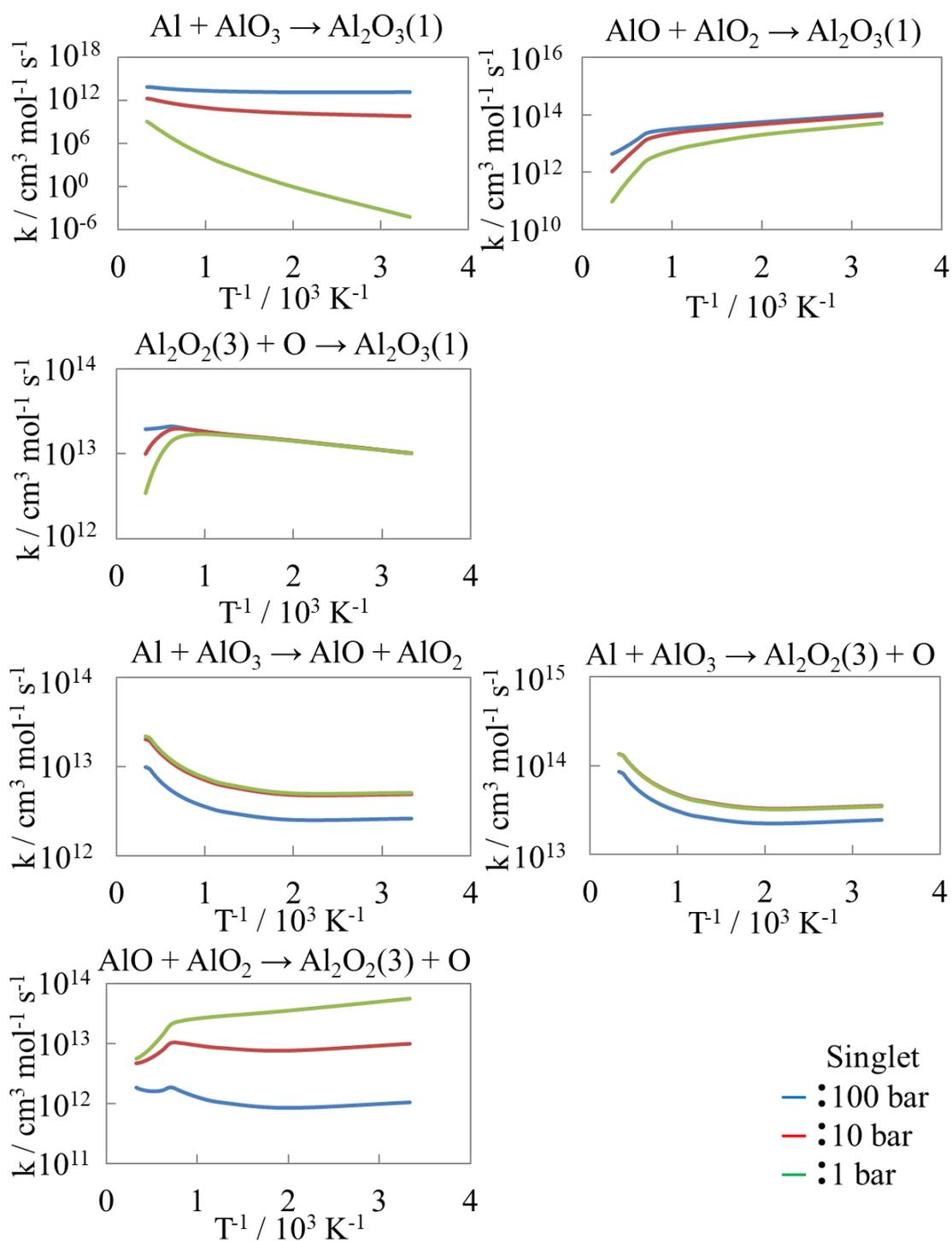


Fig. 4-2-7-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の反応速度定数-1

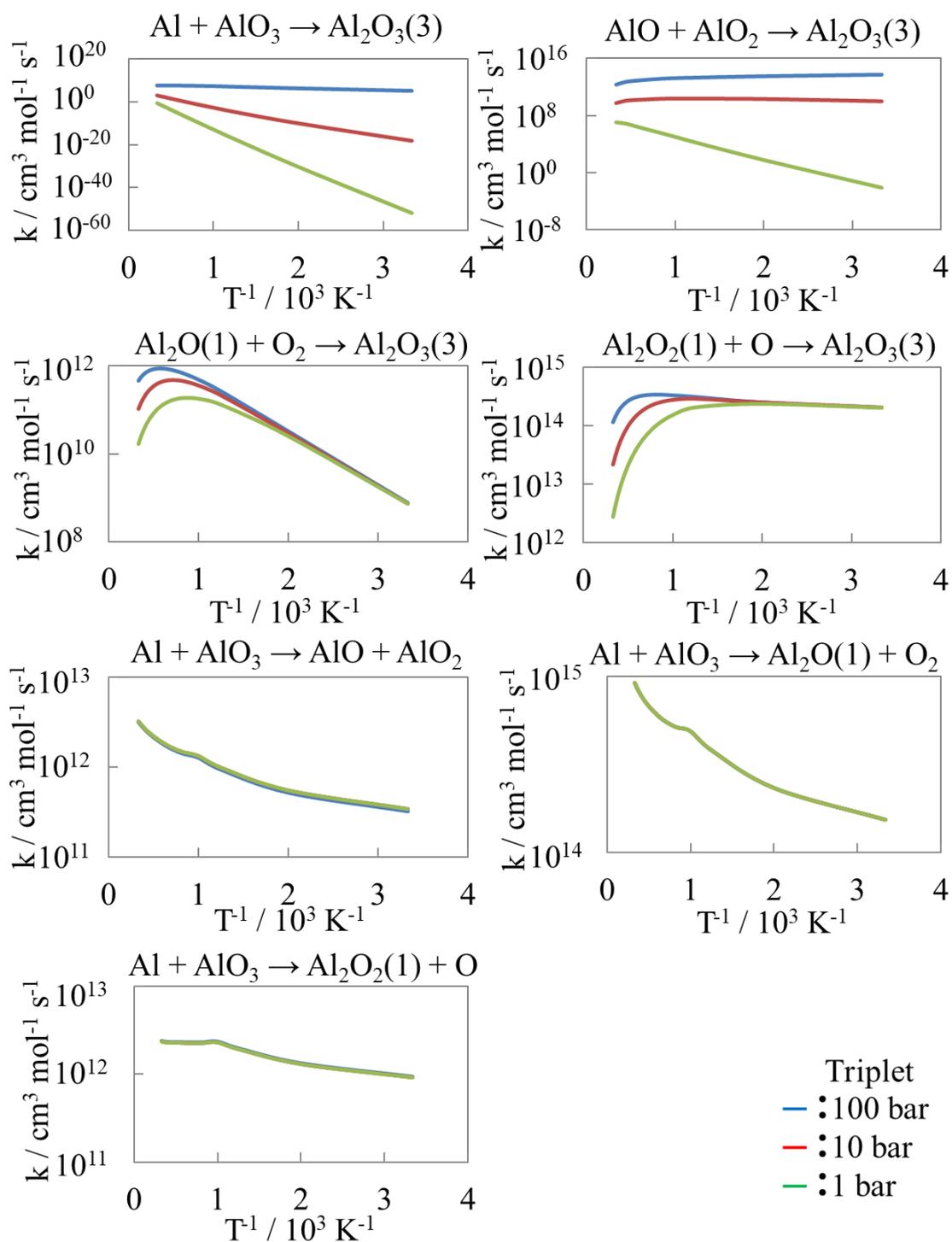


Fig. 4-2-7-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の反応速度定数-2

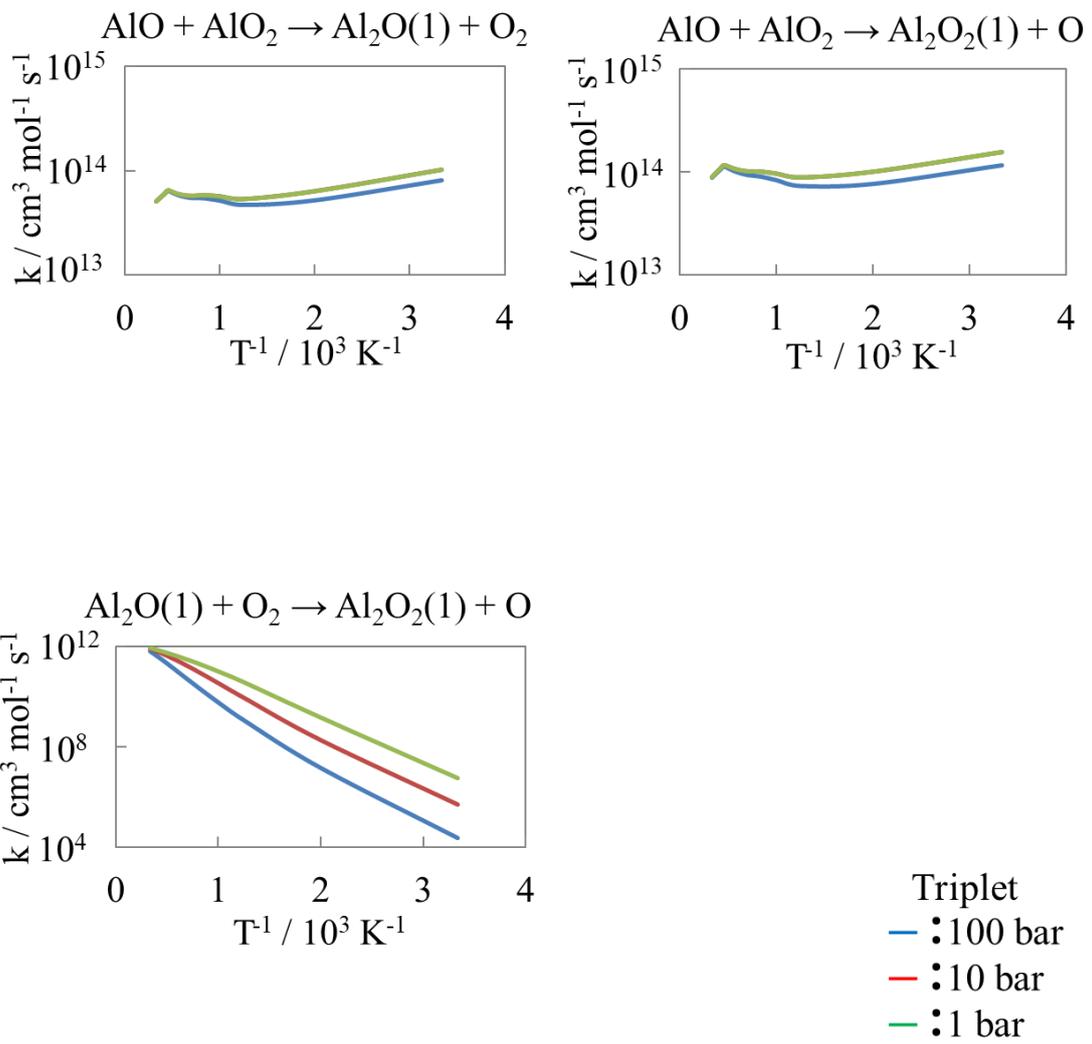


Fig. 4-2-7-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の反応速度定数-3

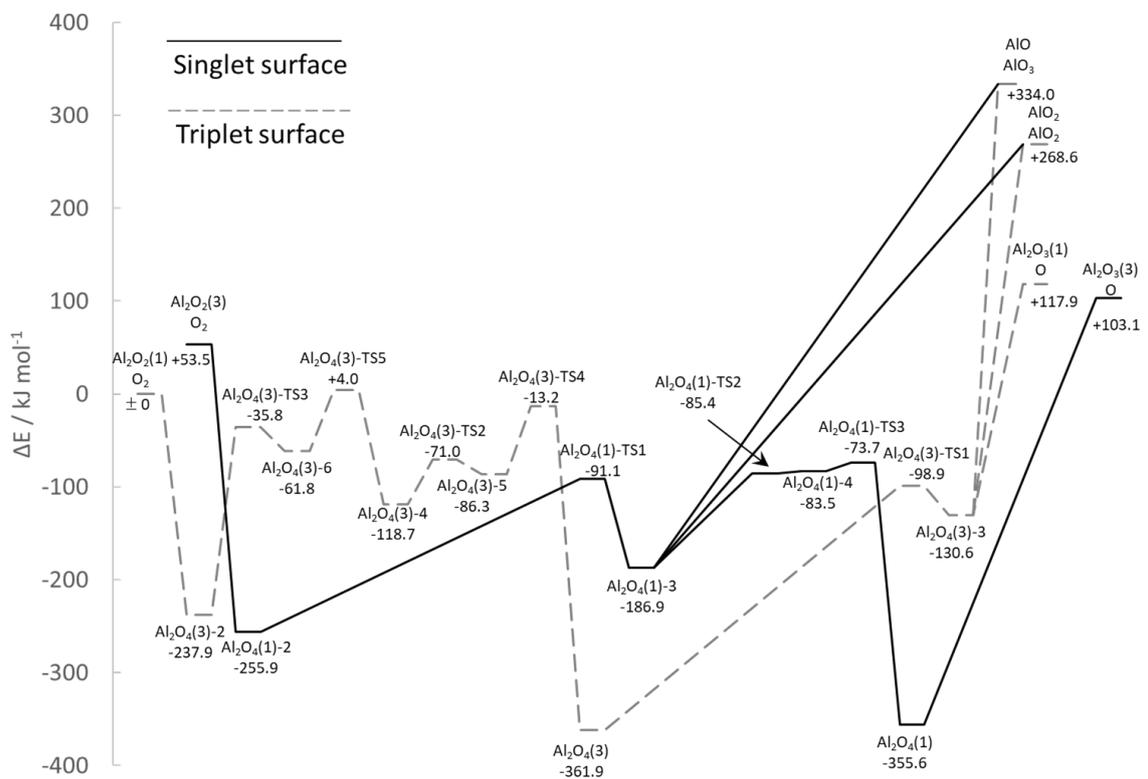


Fig. 4-2-8-1  
 $\text{Al}_2\text{O}_4$ 系の反応ダイアグラム

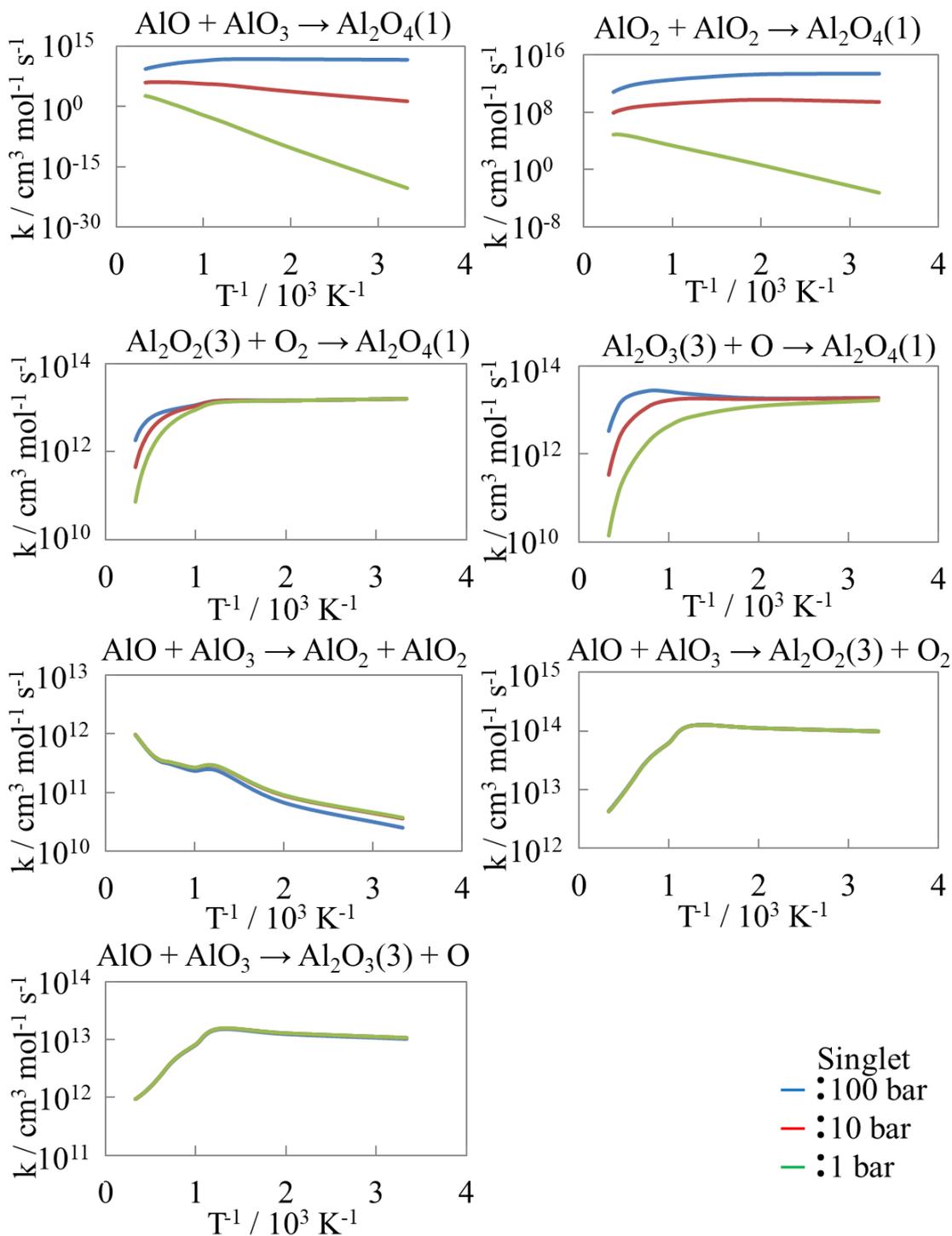


Fig. 4-2-8-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4$ 系の反応速度定数-1

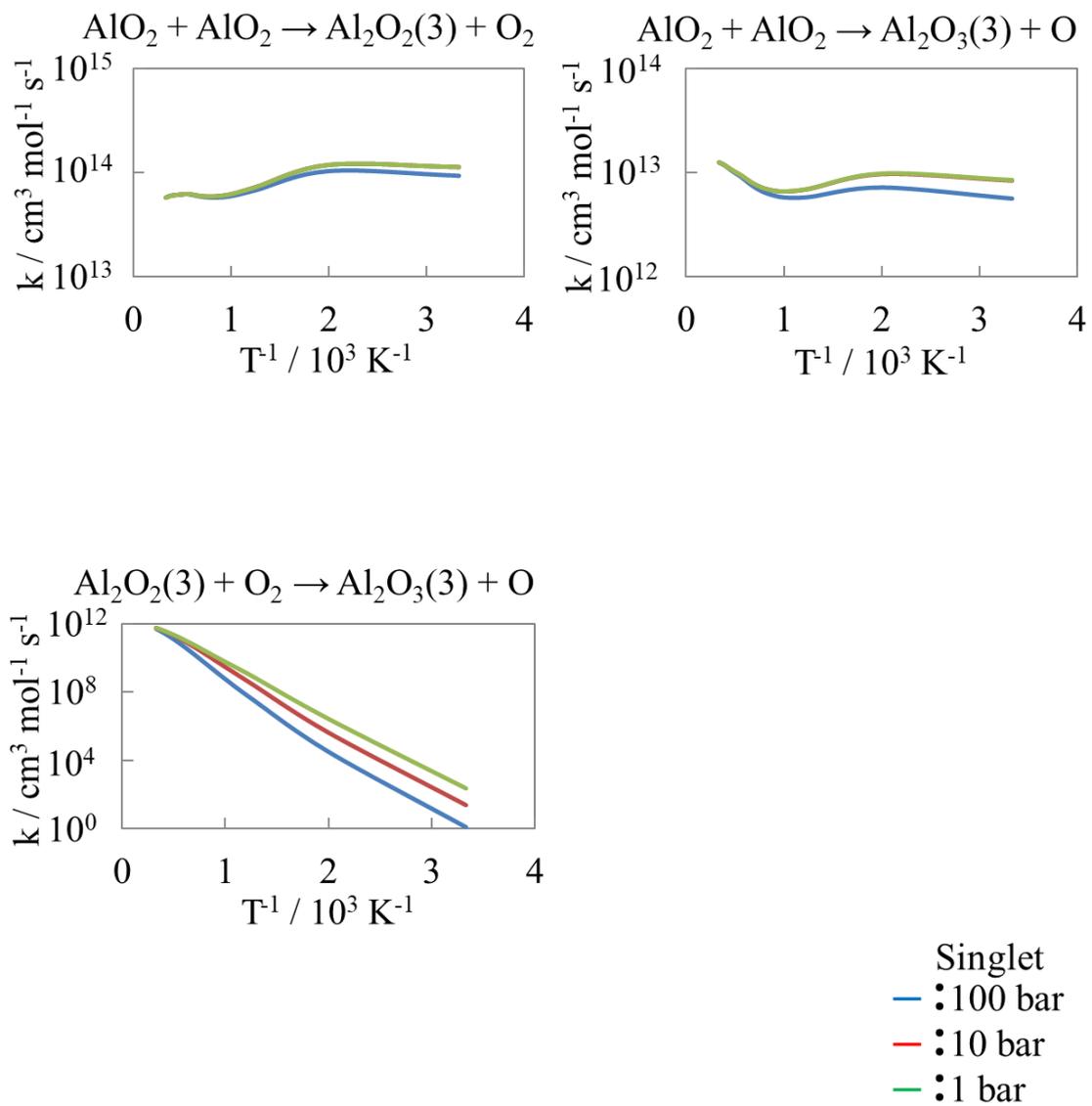


Fig. 4-2-8-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4$  系の反応速度定数-2

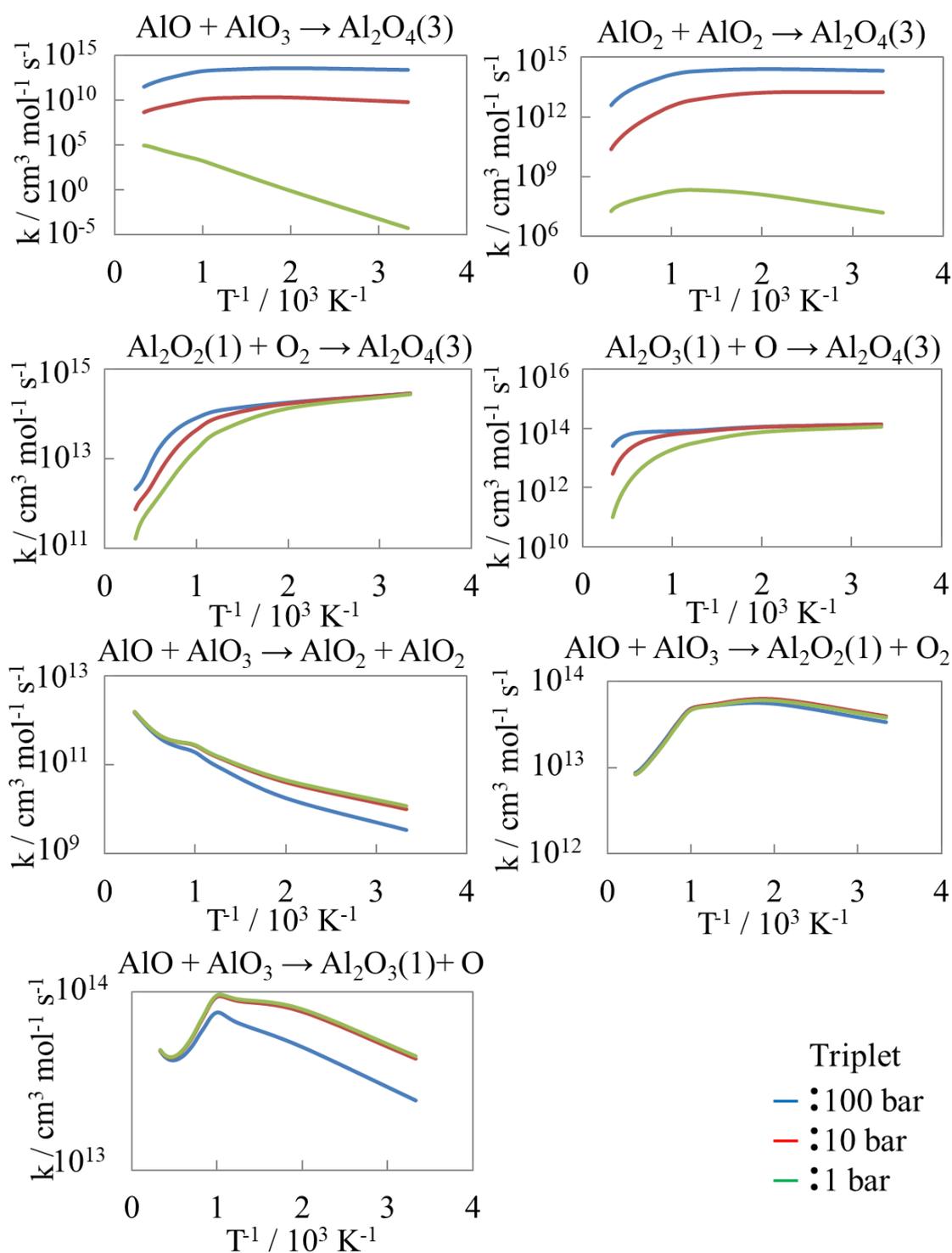


Fig. 4-2-8-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4$ 系の反応速度定数-3

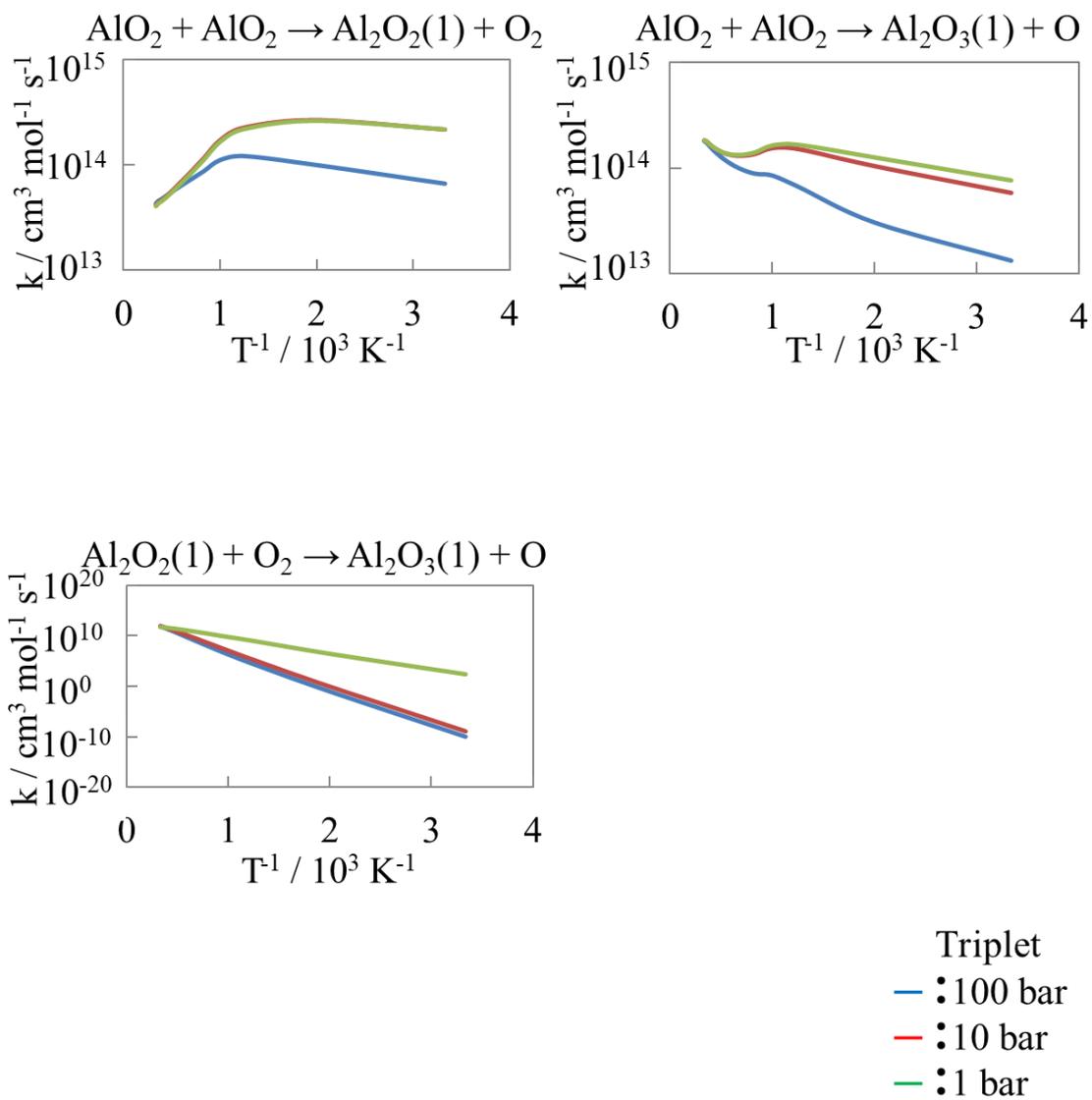


Fig. 4-2-8-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4$  系の反応速度定数-4

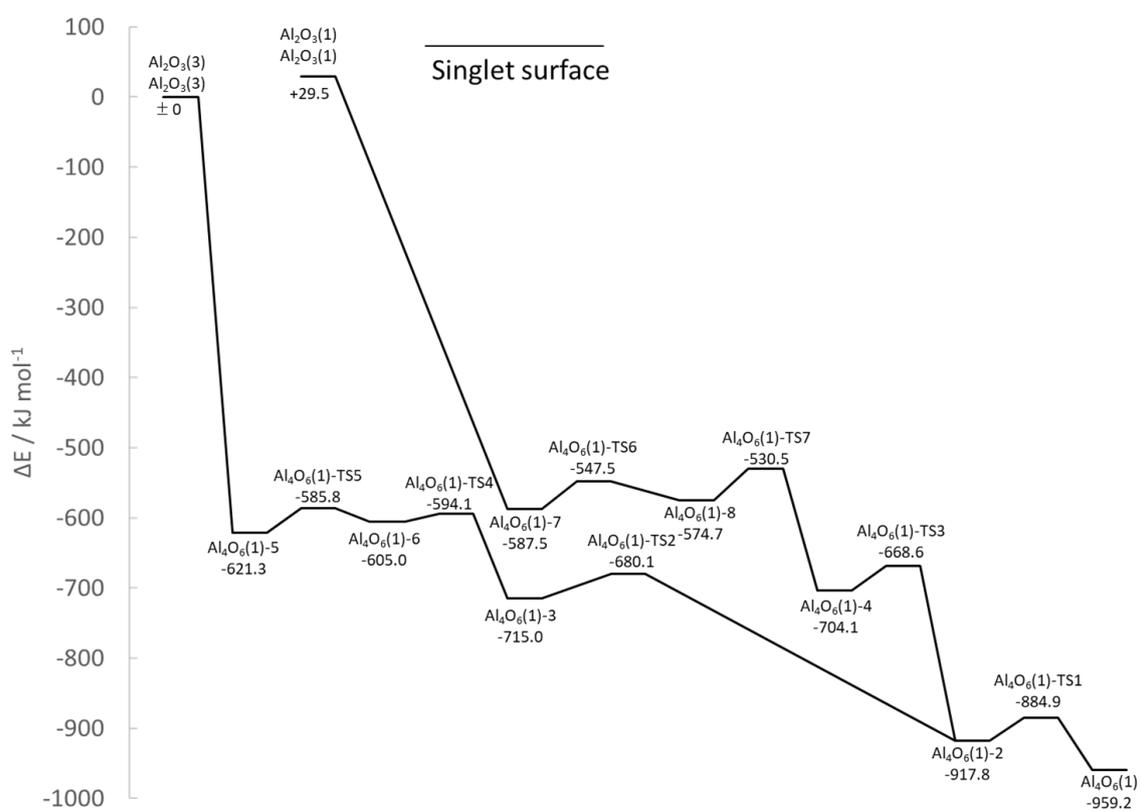
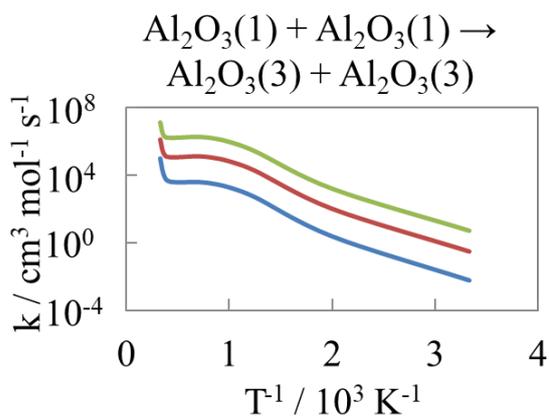
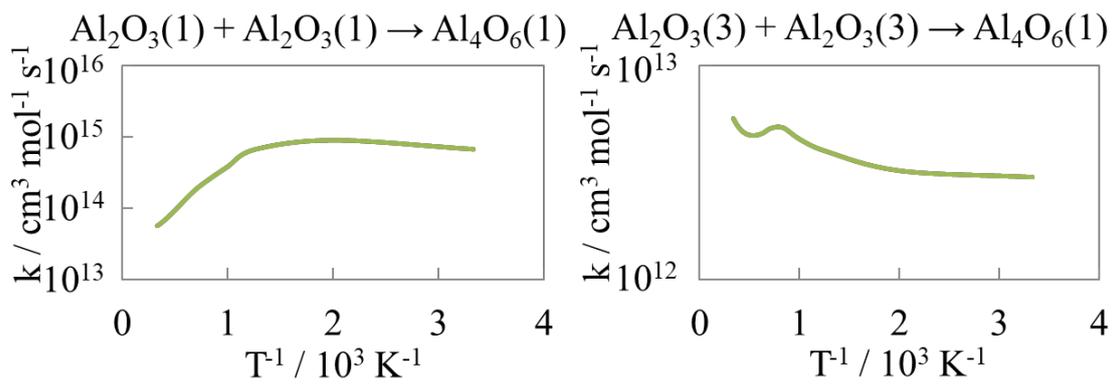


Fig. 4-2-9-1  
Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(1)系の反応ダイアグラム



Singlet  
 — : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

Fig. 4-2-9-2  
 $\text{Al}_4\text{O}_6(1)$ 系の反応速度定数

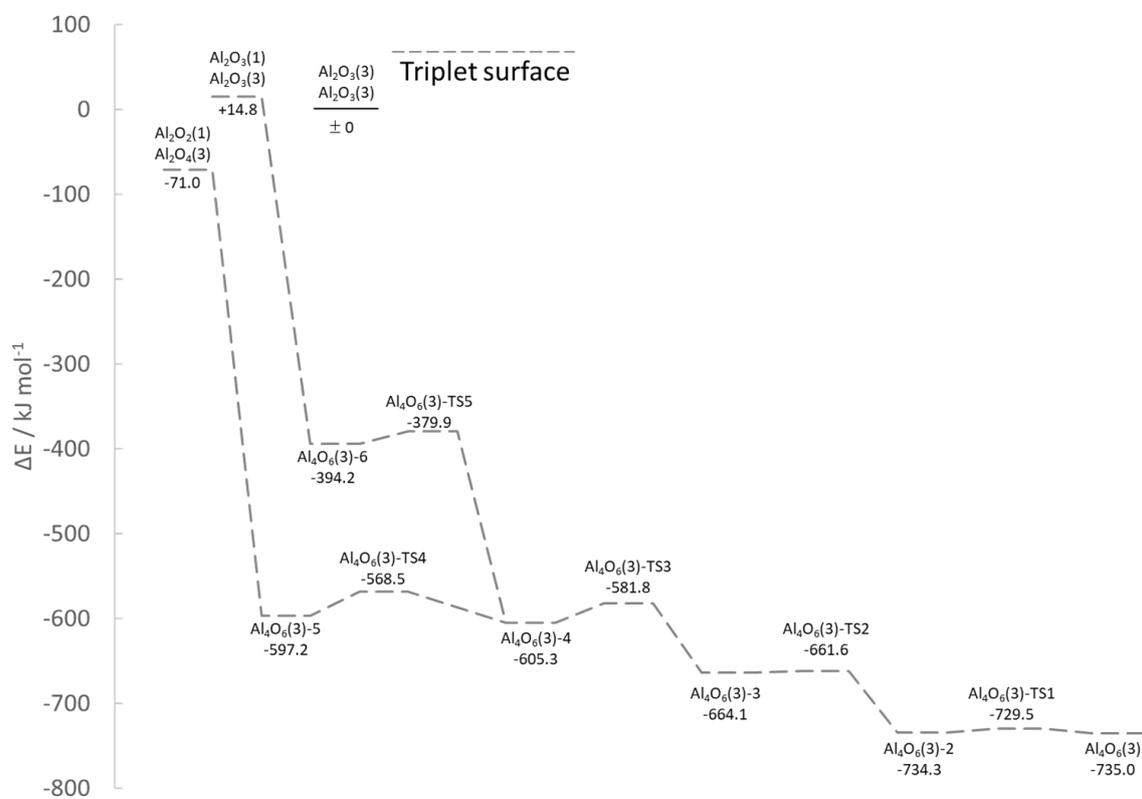
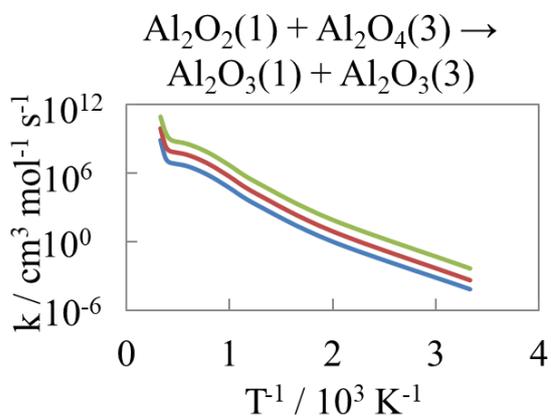
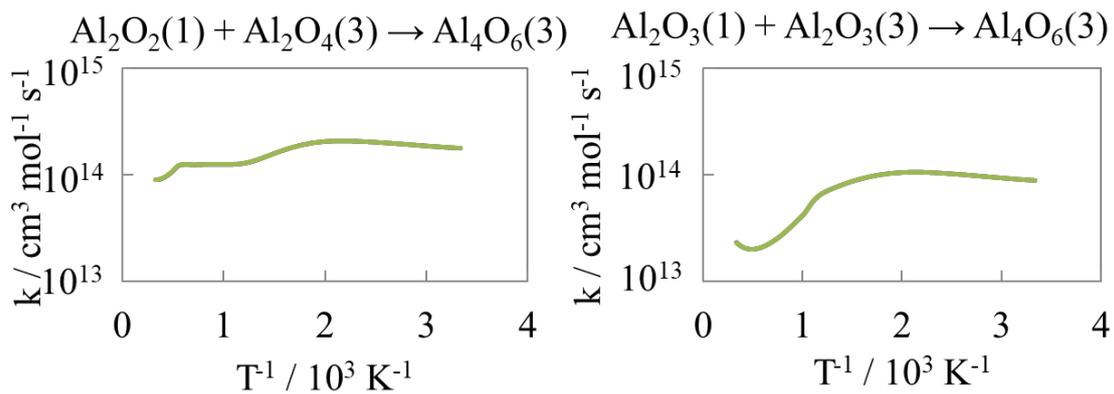


Fig. 4-2-9-3  
 $\text{Al}_4\text{O}_6(3)$ 系の反応ダイアグラム



Triplet  
 — : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

Fig. 4-2-9-4  
 $\text{Al}_4\text{O}_6(3)$ 系の反応速度定数

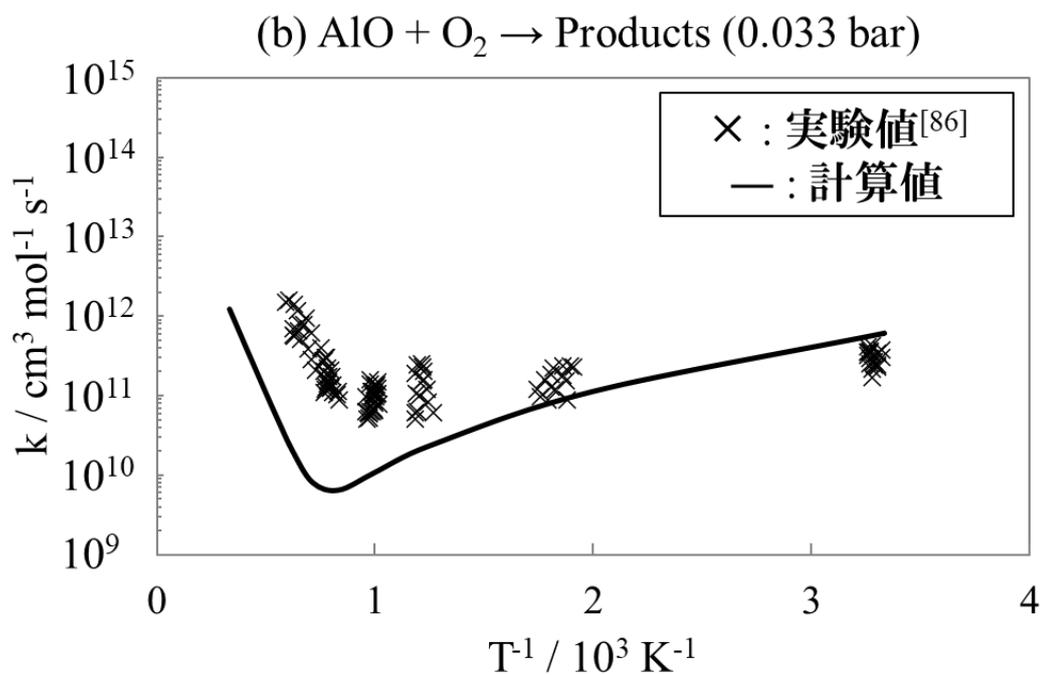
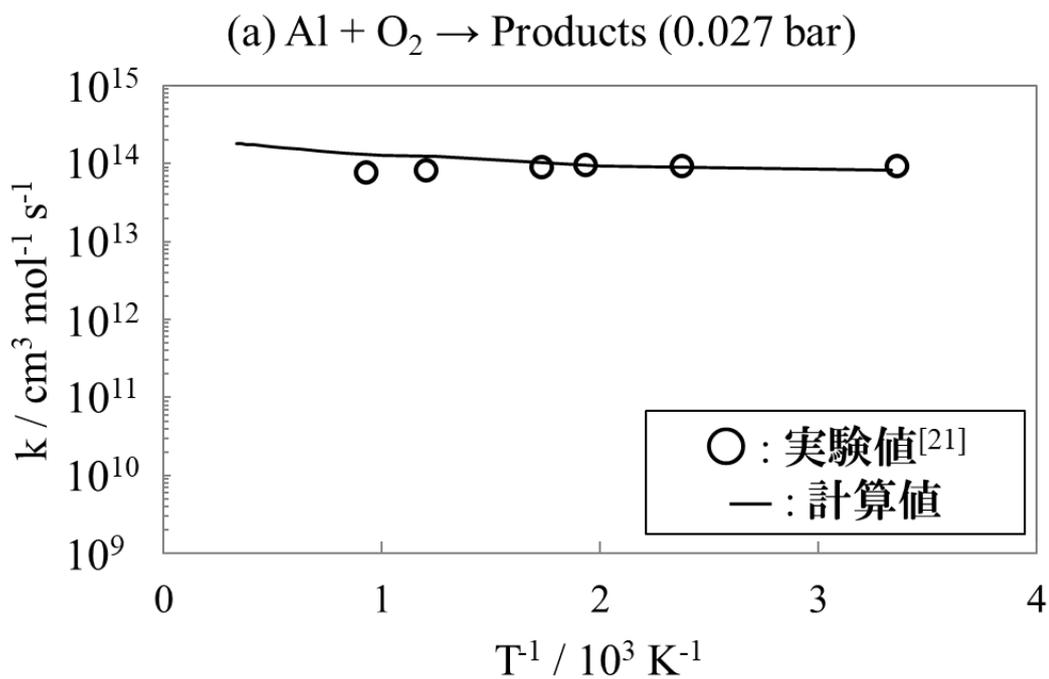


Fig. 4-3-1  
反応速度定数比較

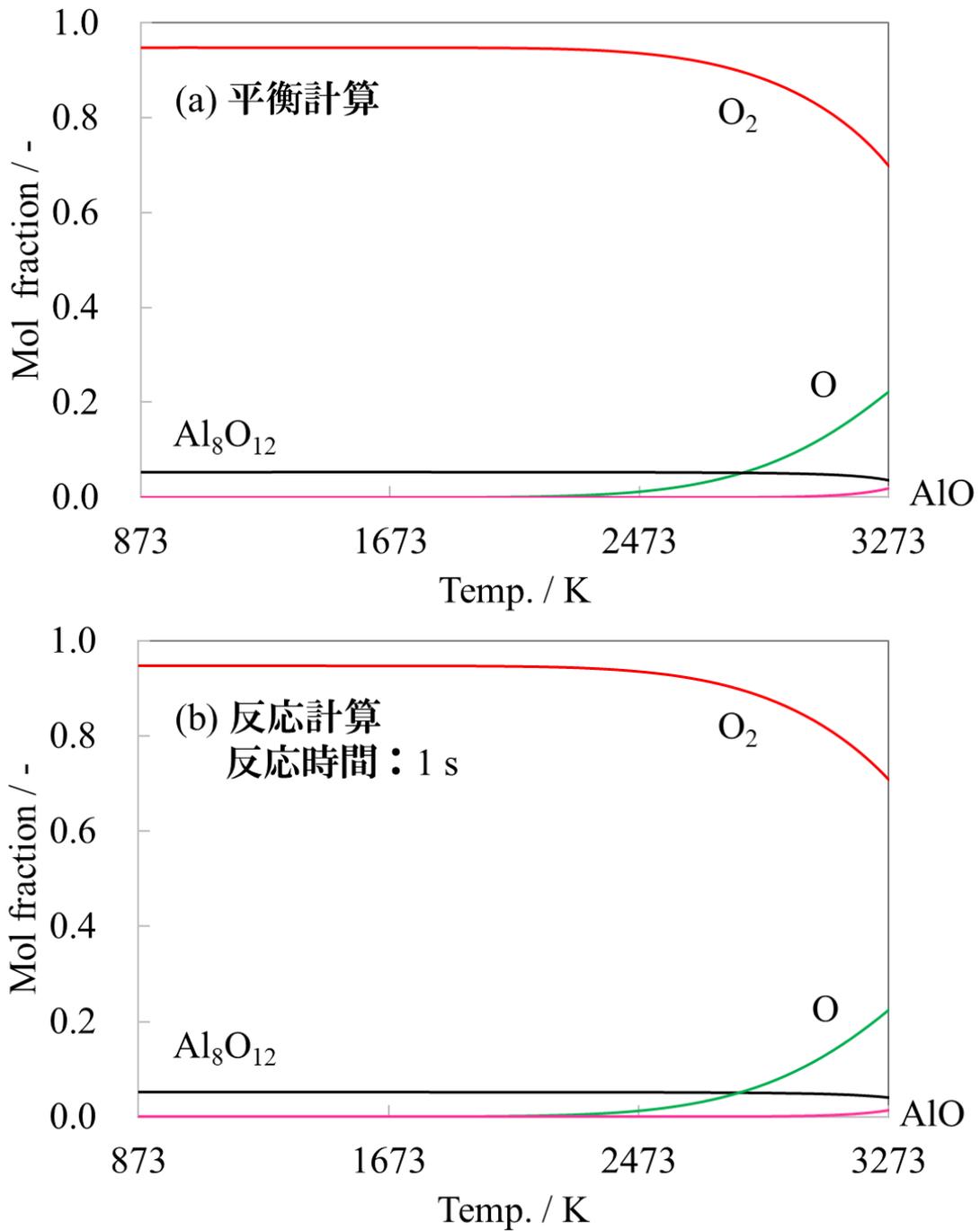


Fig. 4-4-1-1  
 反応物組成の温度変化  
 (Al :  $O_2$  :  $N_2$  = 1 : 3 : 0)

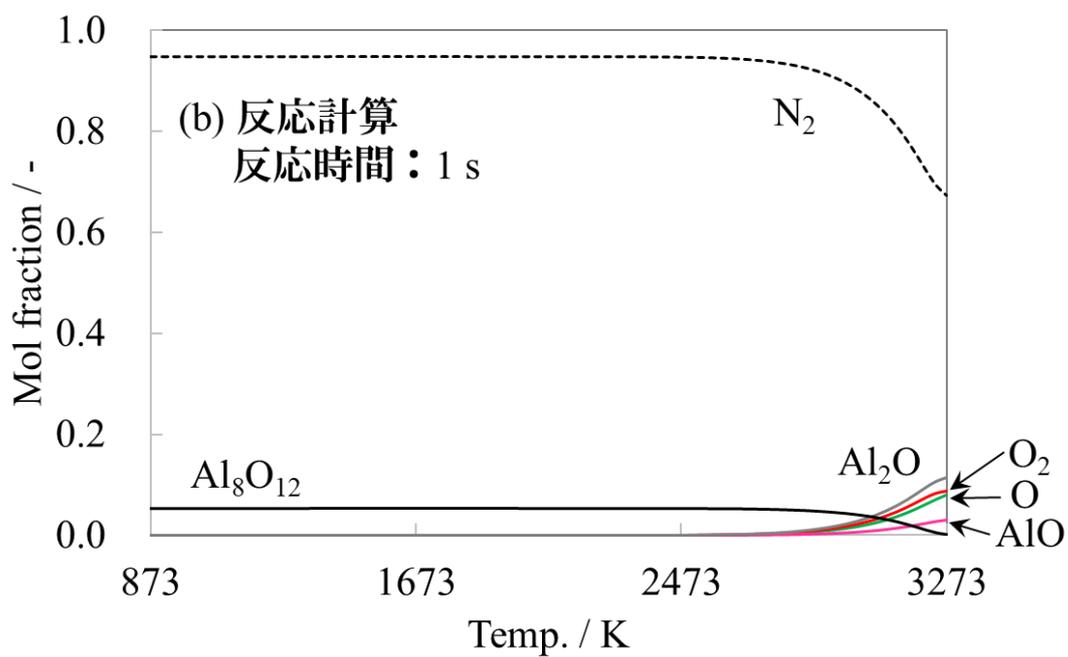
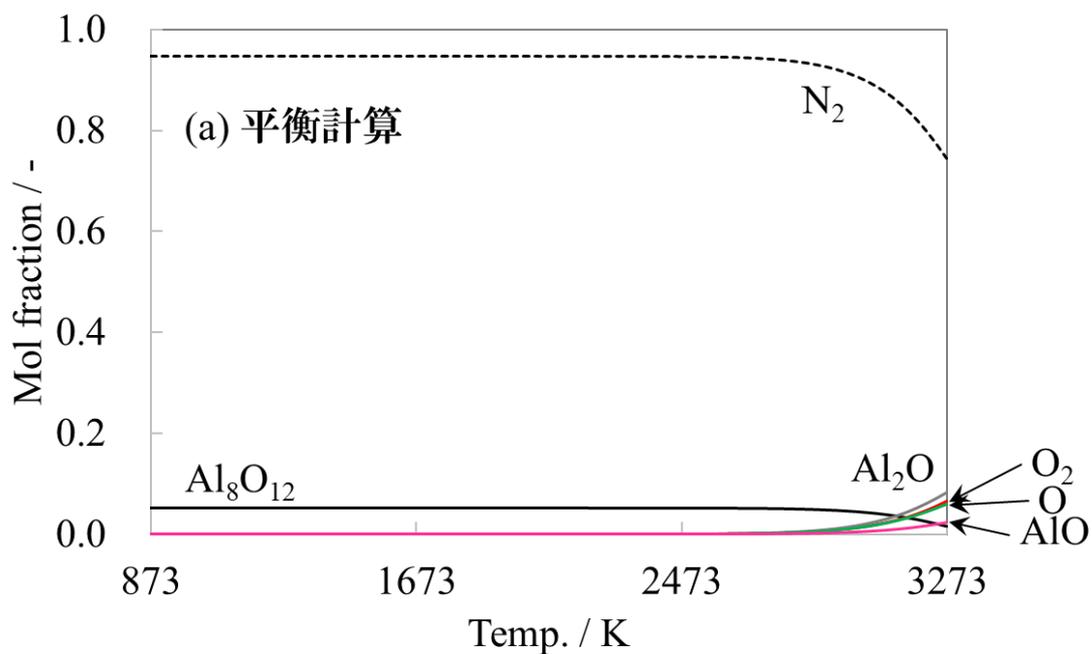


Fig. 4-4-1-2  
 反応物組成の温度変化  
 ( $Al : O_2 : N_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ )

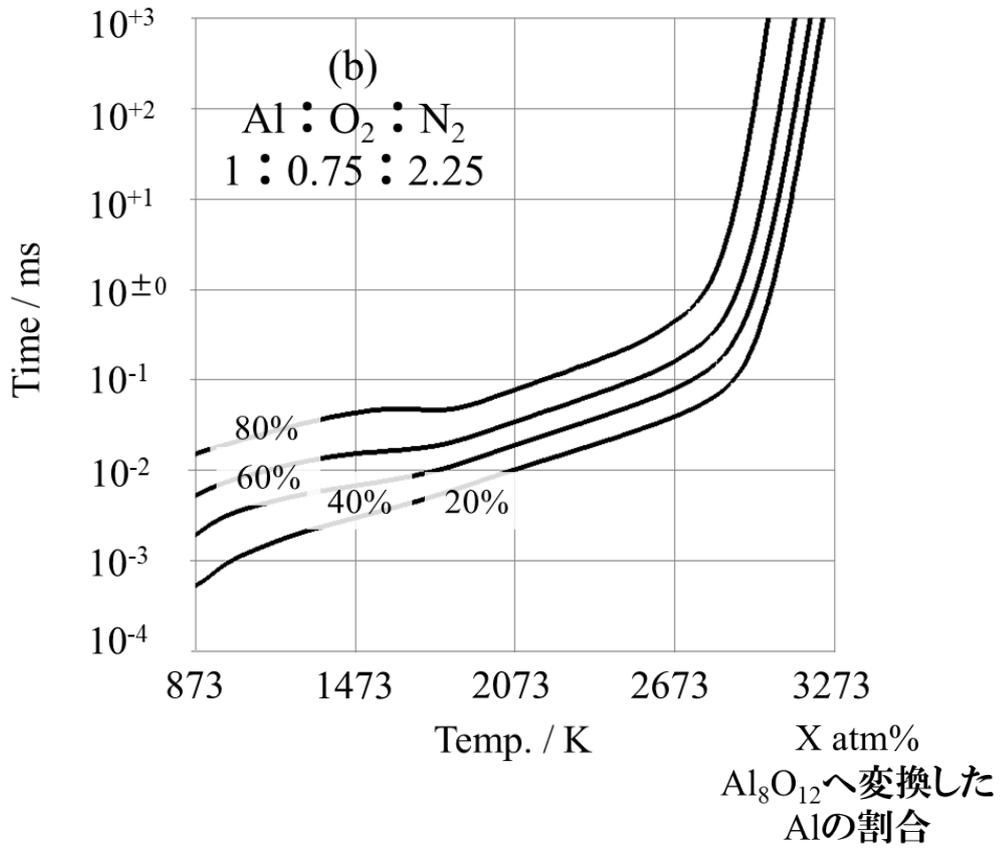
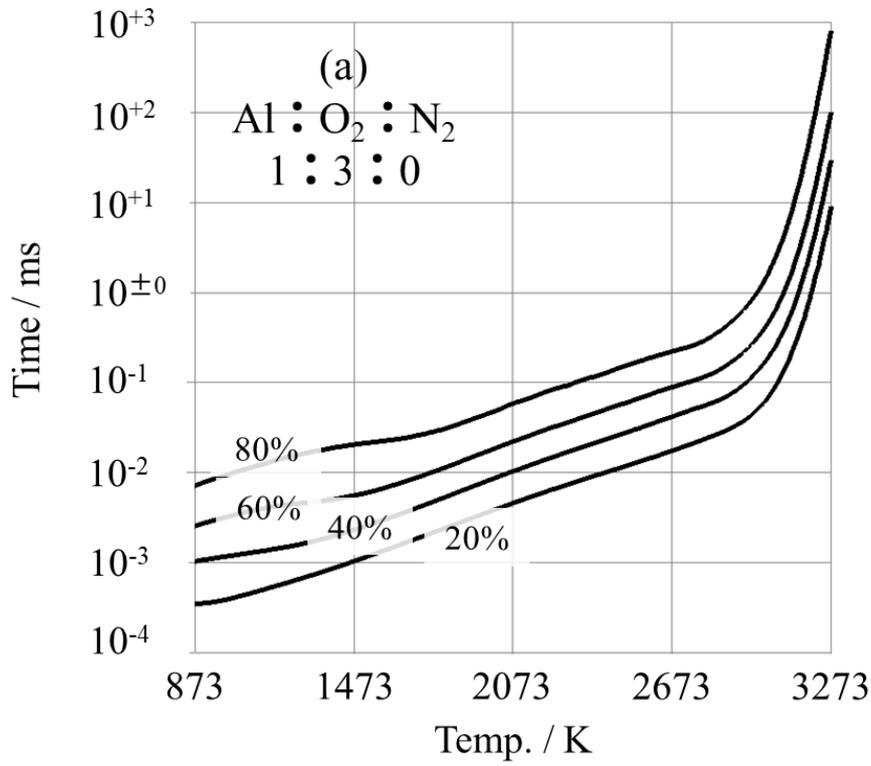


Fig. 4-4-2-1  
各種ガス条件における  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成

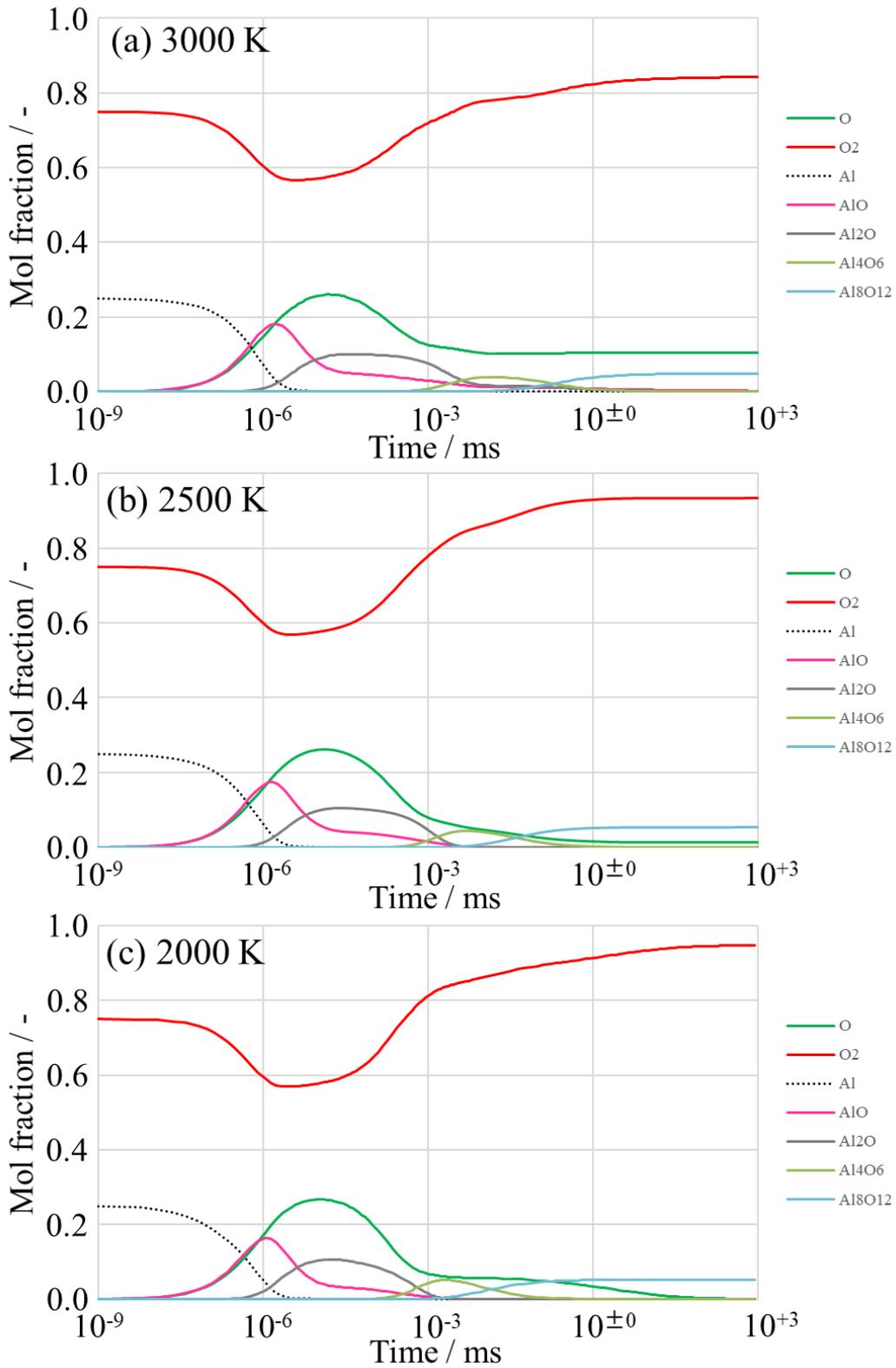


Fig. 4-4-3-1

反応物組成の時間変化  
(Al : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 0)

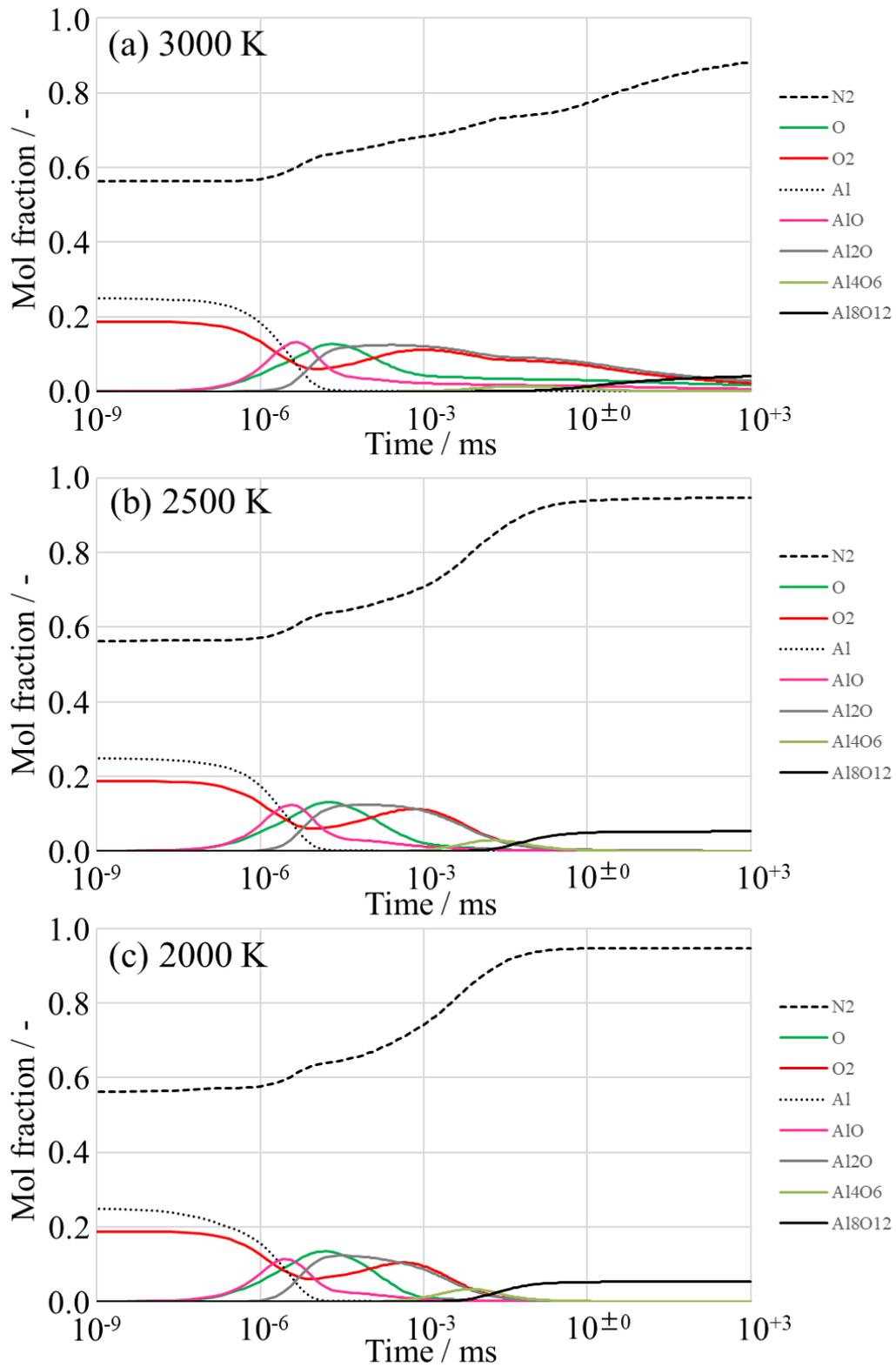


Fig. 4-4-3-2  
 反応物組成の時間変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25)

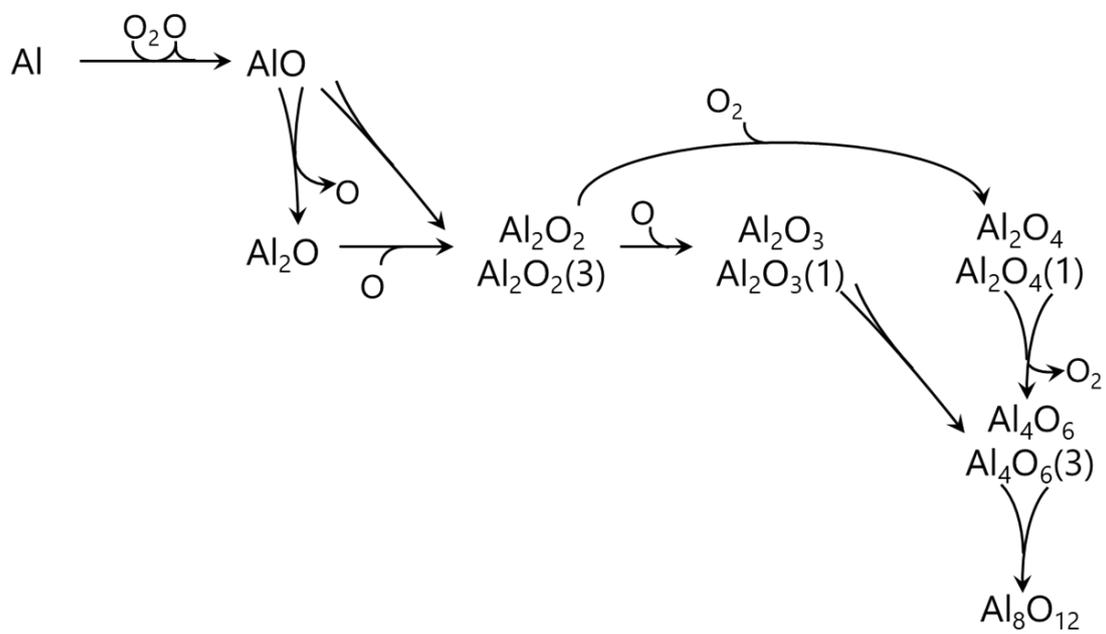


Fig. 4-4-3-3  
Al/O<sub>2</sub> 反応系における反応経路



## 第5章 Al/CO<sub>2</sub>反応系

本章では Al/CO<sub>2</sub> 反応系に関する詳細化学反応モデルを構築・検証・考察した結果を記載する。

### 5-1 安定構造

各安定構造・各 Adduct の外見と分子対称性、電子状態、0 K における CBS エネルギー [hartree] を一覧にして Fig. 5-1-1 に示す。各安定構造・各 Adduct・各遷移状態の原子座標・振動状態は付録に記載した。各安定構造のうち AlCO<sub>2</sub><sup>[76,100,130,142]</sup> については量子化学計算によって最安定構造を求めた先行研究が存在しており、それらと同様の最安定構造を算出することができている。また、Al・O<sub>2</sub>・CO<sub>2</sub> を基準とした標準生成エンタルピーの計算値・文献値・実験値と、RRKM 計算時に用いた Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ  $\sigma \cdot \epsilon$  とを一覧にして Table 5-1-1 に示す。

Table 5-1-1 Al/CO<sub>2</sub> 反応系に関する分子の熱力学パラメータ

分子名	スピン 状態	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]			$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [K]	LJパラメータ 参考分子
		本研究	計算値	実験値			
AlCO <sub>2</sub>	2	-138.84			4.198	186.3	BF <sub>3</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1	-112.97			5.25	253	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	3	-122.49			5.25	253	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	-556.96			4.621	347	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	1	-962.00			5.68	495.3	Toluene C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>[141]</sup>

### 5-2 反応ダイアグラムと反応速度定数

Al と CO/CO<sub>2</sub> とのみが反応する場合に經由すると考えられる中間体および反応経路についての説明を以下に記す。

#### 5-2-1 AlCO<sub>2</sub> を中間体とする反応系の計算結果

AlCO<sub>2</sub> を生成しうる反応経路は AlO + CO、Al + CO<sub>2</sub> である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 5-2-1-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 5-2-1-2 に示す。なおこの反応ダイアグラムは先行研究<sup>[76,100,130,141]</sup> のものとおおよそ一致している。

この反応系への入口は Al + CO<sub>2</sub> であると考えられる。この場合 AlO + CO が出口となると考えられる。これは大きな TS がなくエネルギー的には不利な出口(+30 kJ 程度)だが他の出入口が存在しないためである。

### 5-2-2 AlCO<sub>3</sub>を中間体とする反応系の計算結果

AlCO<sub>3</sub>を生成しうる反応経路はAlCO<sub>2</sub> + O、AlO<sub>2</sub> + CO、AlO + CO<sub>2</sub>である。

この反応系への入口はAlO + CO<sub>2</sub>であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはAlO + CO<sub>2</sub>を基準±0 kJとして反応出入口のエネルギー差を計算すると、AlO<sub>2</sub> + COは+141 kJ、AlCO<sub>2</sub> + Oは+425 kJとなり、エネルギー的に不利だからである。また、Al/O<sub>2</sub>反応系でほとんど発生しなかったAlO<sub>2</sub>がAl/CO<sub>2</sub>反応系で発生するとは考えられないことからAlO<sub>2</sub> + COは有効な反応入口にならず、さらに合理的なAlCO<sub>2</sub>生成経路が存在しないことからAlCO<sub>2</sub> + Oは有効な反応入口にならない。AlCO<sub>3</sub>は小分子であることと低圧であることから生成しないと考えられる。以上よりこの反応系自体が有効ではないと考えられたため計算しないこととした。

### 5-2-3 Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(1)を生成しうる反応経路はAl<sub>2</sub>O(1) + CO、Al<sub>2</sub>(1) + CO<sub>2</sub>、Al + AlCO<sub>2</sub>である。このうちAl<sub>2</sub>(1) + CO<sub>2</sub>は計算できなかった。またAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3)を生成しうる反応経路はAl<sub>2</sub>O(3) + CO、Al<sub>2</sub>(3) + CO<sub>2</sub>、Al + AlCO<sub>2</sub>である。このうちAl<sub>2</sub>O(3) + COは計算できなかった。導出した反応ダイアグラムをFig. 5-2-3-1に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数をFig. 5-2-3-2に示す。

この反応系への入口はAl<sub>2</sub>O(1) + COであると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

### 5-2-4 Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1)を生成しうる反応経路はAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3) + O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + CO、Al<sub>2</sub>O(1) + CO<sub>2</sub>、AlO + AlCO<sub>2</sub>である。このうちAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3) + Oは計算できなかった。これは計算の途中でAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3)が自発分解してしまい、適切な結合/解離過程を描くことができなかったためである。またAl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3)を生成しうる反応経路はAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + CO、Al<sub>2</sub>O(3) + CO<sub>2</sub>、AlO + AlCO<sub>2</sub>である。このうちAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>O(3) + CO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + COは計算できず、AlO + AlCO<sub>2</sub>は合理的なAlCO<sub>2</sub>生成経路が存在せず有効ではない。以上より有効な反応出入口がなくなったため計算しないこととした。導出した反応ダイアグラムをFig. 5-2-4-1に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数をFig. 5-2-4-2に示す。

この反応系への入口はAl<sub>2</sub>O(1) + CO<sub>2</sub>であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはTSが大きいうえにエネルギー的に不利だからである。

### 5-2-5 Al<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>(1)を生成しうる反応経路はAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3) + O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) + CO、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + CO<sub>2</sub>、AlO<sub>2</sub> + AlCO<sub>2</sub>である。このうちAl<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3) + O<sub>2</sub>は計算できなかった。これは計算の途中で

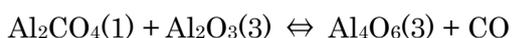
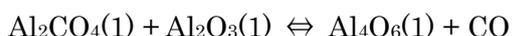
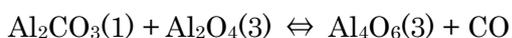
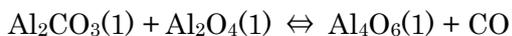
Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(3)が自発分解してしまい、適切な結合/解離過程を描くことができなかつたためである。AlO<sub>2</sub> + AlCO<sub>2</sub>は合理的なAlCO<sub>2</sub>生成経路が存在せず有効ではないため計算しないこととした。またAl<sub>2</sub>CO<sub>4</sub>(3)を生成しうる反応経路はAl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(1) + O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) + CO、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + CO<sub>2</sub>、AlO<sub>2</sub> + AlCO<sub>2</sub>である。このうちAl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>(1) + O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) + COは計算できず、AlO<sub>2</sub> + AlCO<sub>2</sub>は合理的なAlCO<sub>2</sub>生成経路が存在せず有効ではない。以上より有効な反応出入口がなくなつたため計算しないこととした。導出した反応ダイアグラムをFig. 5-2-5-1に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数をFig. 5-2-5-2に示す。

この反応系への入口はAl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + CO<sub>2</sub>であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはTSが大きいうえにエネルギー的に不利だからである。

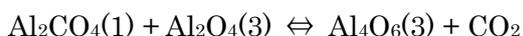
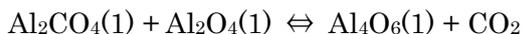
### 5-2-6 量体化過程

第3章で述べたように、より大きな分子生成は均一核生成による気相からの凝縮に相当することから、検討時間節約のために反応速度定数の算出手順をさらに簡略化した。具体的には下記素反応式において分子衝突が反応の律速であると仮定し、気体分子運動論による衝突頻度を反応速度定数として採用した。

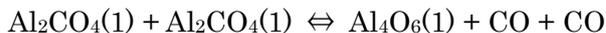
#### Al<sub>4</sub>CO<sub>7</sub>系



#### Al<sub>4</sub>CO<sub>8</sub>系



#### Al<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>8</sub>系



### 5-2-7 反応ダイアグラムから想定される反応経路

5-2-1～5-2-5における反応ダイアグラムの考察から、起こることが予想された素反応式をまとめて以下に示す。

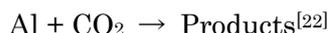


ここで生じたAlOはCO<sub>2</sub>と反応し得ないことが予想されている。そのためAlO + AlO → Al<sub>2</sub>O(1) + Oが進行すると考えられる。ここで生じたAl<sub>2</sub>O(1)もCO・CO<sub>2</sub>と反応し得ない

ことが予想されている。そのため反応熱による高温の影響で CO<sub>2</sub> から遊離した O などと反応して Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生じた後、量体化過程によって Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>、Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub>、、、へ凝縮すると考えられる。

### 5-3 反応速度定数の計算値と実験値との比較

Al/CO<sub>2</sub> 反応系において反応速度定数が実測されているのは下記 1 素反応のみである。



この反応速度定数測定条件は、本研究で想定し計算に用いた反応条件とかけ離れているため、実験条件にあわせてあらためて反応速度定数を算出し直して比較をおこなった。結果を Fig. 5-3-1 に示す。

Al + CO<sub>2</sub> → Products の場合、最も乖離している 800 K において実験値は計算値の 4.6 倍である。これは CBS-QB3 法の計算精度を考えるとよく一致していると言うことができる。また温度依存性について計算値は実験値と一致している。

### 5-4 構築した詳細化学反応モデルと反応計算による分析

以上において構築した詳細化学反応モデルを、すなわち算出した反応速度定数を修正 Arrhenius 式へフィッティングした結果を Table 5-4-1 に示す。なお付録には 1 bar ~ 100 bar における反応速度定数を Chemkin 形式にて記載している。また構築した詳細化学反応モデルの挙動を検証すべく反応シミュレーションを実施した。

#### 5-4-1 平衡計算結果との比較

ガス条件 Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25 について、平衡計算および反応計算(反応時間 : 1 s)を実施し得られた各反応温度における反応物組成の比較を Fig. 5-4-1-1 に示す。x 軸に反応温度[K]を、y 軸に mol 分率[-]をとっている。2000 K より高温では平衡計算結果と反応計算結果とがおおよそ一致していることがわかる。一方 2000 K より低温では CO・O<sub>2</sub> が残留する反応計算結果となることがわかる。これは、Al と CO<sub>2</sub> との反応によって生成した CO や O が、2000 K より高温では速やかに CO<sub>2</sub> へ変化するのに対し、2000 K より低温では反応速度が低下して 1 s 以内に CO<sub>2</sub> へ変化し終わらないことが原因であると考えられ、今回構築した詳細化学反応モデルの問題ではない。以上より、構築した詳細化学反応モデルは O<sub>2</sub> が当量存在していれば CO<sub>2</sub> が多量に存在していても妥当な挙動を示すと評価することができる。

同様にガス条件 Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0 : 3 についての反応物組成の比較を Fig. 5-4-1-2 に示す。1500 K より高温では平衡計算結果と反応計算結果とがおおよそ一致していることがわかる。一方 1500 K より低温では Al<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> が残留し、Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> が生成しない反応計算結果となることがわかる。これは反応エネルギーの観点から、Fig. 5-2-3-1・Fig. 5-2-4-1 にあるように Al<sub>2</sub>O が CO<sub>2</sub>・CO 雰囲気下で安定であることが原因であると考えられるため

Table 5-4-1 Al/CO<sub>2</sub> 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)

反応物			⇌	生成物		反応速度定数(→)			
						A	b	Ea [kJ/mol]	
Al	+	CO <sub>2</sub>	⇌	AlCO <sub>2</sub>		3.01E+25	-4.43	15.41	
AlO	+	CO	⇌	AlCO <sub>2</sub>		1.87E+18	-3.25	44.61	
Al	+	CO <sub>2</sub>	⇌	AlO	+	CO	1.25E+08	2.06	25.61
Al <sub>2</sub> O(1)	+	CO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (1)		1.45E+27	-6.58	180.33	
Al	+	AlCO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (1)		2.14E+23	-5.24	502.84	
Al <sub>2</sub> O(1)	+	CO	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlCO <sub>2</sub>	2.30E+10	0.80	455.11
Al <sub>2</sub> (3)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (3)		1.30E+22	-2.72	32.52	
Al	+	AlCO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (3)		2.82E+27	-4.52	13.59	
Al <sub>2</sub> (3)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al	+	AlCO <sub>2</sub>	1.52E+13	0.15	72.40
Al <sub>2</sub> O(1)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)		5.56E+36	-8.11	127.46	
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	CO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)		7.48E+15	-3.69	201.16	
AlO	+	AlCO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)		3.62E+23	-5.61	689.59	
Al <sub>2</sub> O(1)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	CO	1.00E+04	2.42	174.62
Al <sub>2</sub> O(1)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlCO <sub>2</sub>	2.14E+10	1.37	487.33
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	CO	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlCO <sub>2</sub>	1.10E+05	2.16	436.36
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)		1.41E+26	-4.63	35.56	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	CO	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)		1.04E+34	-9.73	118.42	
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	CO <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	CO	9.03E+03	2.68	364.33
Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	CO	1.4E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	CO	1.3E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	CO	1.4E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	CO	1.3E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	CO <sub>2</sub>	1.3E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	CO <sub>2</sub>	1.3E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> CO <sub>4</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	CO, CO	6.7E+12	0.5	0.0

不自然な挙動ではない。しかしながらアルミニウム燃焼の最終生成物としては酸化アルミニウムのみが報告されて[6-9,11,15,45,65,80]いることから、CO<sub>2</sub>・CO 雰囲気下にて Al<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> から Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> へ到達する 1500 K より低温で有効となる未考察の反応経路が存在する可能性は否定できない。以上より、構築した詳細化学反応モデルは CO<sub>2</sub> しか存在しない条件下でも 1500 K 以上であれば妥当な挙動を示すと評価することができる。一方で、CO<sub>2</sub> しか存在

しない条件下での 1500 K 以下の反応挙動については改善の余地があると評価することができる。改善方法としては本研究で考慮しなかった大分子( $\text{Al}_4\text{O}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{C}_2\text{O}_4$  など)が関与する反応経路の追加、もしくは第三体効果(ここでは特に  $\text{CO}_2/\text{CO}$ )の適切な取り込みが考えられる。

#### 5-4-2 酸化アルミニウム生成時間

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  および  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 3$  についての、反応温度ごとの  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成量の時間変化を Fig. 5-4-2-1 に示す。x 軸に反応温度[K]を、y 軸に反応時間[ms]を、z 軸に  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変換した Al の割合[atm%]をとっている。

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合、Fig. 4-4-2-1 に示したガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合と比較することで、反応温度 2673 K 付近を境により高温での挙動とより低温での挙動とに分けて考えることができる。反応温度 2673 K 以上の場合、ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合と比べ  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が速くなっていることがわかる。これはアルミニウム粒子燃焼時間の傾向<sup>[8,69]</sup>を表していると考えられ不自然な挙動ではない。反応温度が高いことによって Al と  $\text{CO}_2$  との反応が進行したために、もしくは  $\text{CO}_2$  が自発熱分解したために余剰の O が供給されたことが原因と考えられる。一方、反応温度 2673 K 以下の場合、ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合とほぼ同じ挙動を示すことがわかる。そのためこの場合  $\text{CO}_2$  は不活性ガスのように扱うことができると推測される。これは 5-2-1 で記載したとおり Al と  $\text{CO}_2$  との開始反応である  $\text{Al} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{CO}$  がエネルギー的に不利であり低温では進行しにくいことを考えると不自然な挙動ではない。以上より構築した詳細化学反応モデルは  $\text{O}_2$  が当量存在していれば  $\text{CO}_2$  が多量に存在していてもその影響を取り込んだ上で妥当な挙動を示すと評価することができる。

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 3$  の場合についても、反応温度 2673 K 付近を境により高温での挙動とより低温での挙動とに分けて考えることができる。 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が最も早いのがこの反応温度 2673 K 付近であり、1 ms 程度でほとんどの Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化することがわかった。この  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度は妥当であると考えられる。反応温度 2673 K 以上の場合、ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合とほぼ同じ挙動を示すことがわかる。これはアルミニウム燃焼の傾向<sup>[45]</sup>を表していると考えられ不自然な挙動ではない。反応温度が高いことによって Al と  $\text{CO}_2$  との反応が進行したために、もしくは  $\text{CO}_2$  が自発熱分解したために必要量の O が供給されたことが原因と考えられる。反応温度 2673 K 以下の場合、反応温度が低くなるにつれて  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が遅くなっていくことがわかる。これは 5-4-1 で記載したとおり  $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}$  と反応しにくい  $\text{Al}_2\text{O}$  が残留することが原因と考えられ不自然な挙動ではない。一方でアルミニウム燃焼の最終生成物としては酸化アルミニウムのみが報告されて<sup>[6-9,11,15,45,65,80]</sup>いることから、やはり 5-4-1 で記載したとおり  $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}$  雰囲気下にて  $\text{Al}_2\text{O}$  から  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ到達する低温にて有効となる未考察の反応経路が存在する可能性は否定できない。以上より、構築した詳細化学反応モデルは  $\text{CO}_2$  しか存在しな

い条件下でも 2673 K 以上であれば妥当な挙動を示すと評価することができる。一方で、CO<sub>2</sub>しか存在しない条件下での2673 K以下の反応挙動については改善の余地があると評価することができる。改善方法としては、5-4-1に記載したとおり、本研究で考慮しなかった大分子(Al<sub>4</sub>O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> など)が関与する反応経路の追加、もしくは第三体効果(ここでは特に CO<sub>2</sub>/CO)の適切な取り込みが考えられる。

### 5-4-3 反応経路分析

定温反応における反応物組成の時間変化の一例を Fig. 5-4-3-1、Fig. 5-4-3-2 に示す。x 軸に反応時間[ms]を、y 軸に mol 分率[-]をとっている。反応温度はアルミニウム粒子燃焼の代表温度として 2000 K、2500 K、3000 K とした。このデータと同反応温度における各素反応の ROP をもとに構築した反応経路を Fig. 5-4-3-3、Fig. 5-4-3-4 に示す。得られた反応経路は、5-2-7 にて反応ダイアグラムの考察から組み立てた反応経路とおおむね同等であったため妥当な結果であると考えられる。

## 5-5 結論

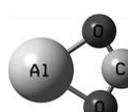
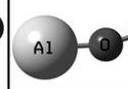
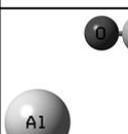
本章でおこなったこと・判明したことは以下の通りである。

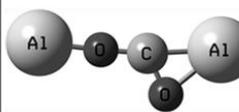
- CBS-QB3 法を用いて安定構造・Adduct・TS の原子配置と熱力学データを算出した。
- 各中間体を生成しうる反応ダイアグラムを、安定構造・Adduct・TS についての CBS-QB3 計算結果と結合/解離過程のポテンシャルエネルギーカーブについての B3LYP/6-311G(d,p) 計算結果(もしくは ωB97X-D/6-311G(d,p) 計算結果もしくは M06-2X/6-311G(d,p) 計算結果)とに基づいて構築した。また反応エネルギーの観点から、構築した反応ダイアグラムをもとにして Al が Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> へ変化する反応経路を推定した。
- 構築した反応ダイアグラムへ反応速度理論を適用して各素反応の反応速度定数を算出した。得られた反応速度定数のうち実験値のある Al + CO<sub>2</sub> → Products については比較をおこない CBS-QB3 法の計算精度内で良く一致していることを確認した。
- 算出した反応速度定数を修正 Arrhenius 式へフィッティングし、分子の熱力学データとともに Chemkin 形式へまとめた。
- 2通りのガス条件(Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25、Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0 : 3)について、平衡計算・反応計算(反応時間 1 s)を用いて Al 燃焼生成物組成を算出した。Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25 の場合、もしくは Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0 : 3 かつ 1500 K より高温の場合には平衡計算結果と反応計算結果とが良く一致しているため、本詳細化学反応モデルは妥

当な挙動を示すと評価することができた。一方で、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 3$ かつ  $1500 \text{ K}$ より低温の場合は  $\text{Al}_2\text{O}$  などに関する未考察の反応経路が存在する可能性を否定できず、改善の余地があると評価することができた。

- 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 3$ )について、 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ 生成時間を算出した。 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ の場合、 $2673 \text{ K}$ より高温では  $\text{CO}_2$ が  $\text{O}$ を供給して反応に関与するが  $2673 \text{ K}$ より低温では不活性ガスのように振る舞うという妥当な挙動を示すと評価することができた。一方で、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 3$ の場合、 $2673 \text{ K}$ より高温では  $\text{CO}_2$ が  $\text{O}$ を供給して反応に関与するが  $2673 \text{ K}$ より低温では  $\text{Al}_2\text{O}$ などが残留することで  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ が生成しなくなる挙動を示した。考察の結果、 $2673 \text{ K}$ より高温の反応挙動は妥当であるが  $2673 \text{ K}$ より低温の反応挙動には改善の余地があるかもしれないと評価することができた。
- 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0 : 3$ )について、反応中に表れる生成物の多寡と各素反応の  $\text{ROP}$  から  $\text{Al}$ が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ へと変化していく反応経路を推定した。得られた反応経路は反応エネルギーの観点から推定した反応経路とおおむね同等であったため妥当な結果であると考えられた。

CO	 C <sub>∞v</sub> 1-SG -113.1820	CO <sub>2</sub>	 D <sub>∞h</sub> 1-SGG -188.3721
----	--	-----------------	--

	1	2	3	Adduct-1
AlCO <sub>2</sub>	 C <sub>2v</sub> 2-A1 -430.3287	 C <sub>s</sub> 2-A' -430.3278	 C <sub>s</sub> 2-A' -430.3269	 C <sub>s</sub> 2-A' -430.3035

	1	Adduct-1
Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (1)	 C <sub>s</sub> 1-A' -672.3727	 C <sub>s</sub> 1-A' -672.4340

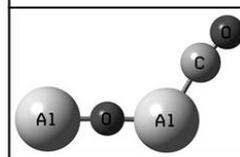
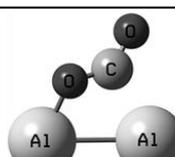
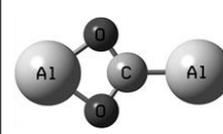
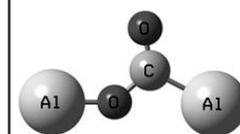
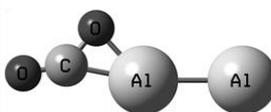
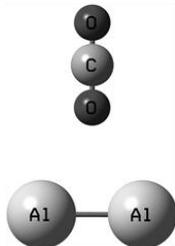
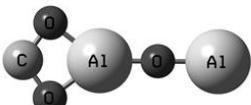
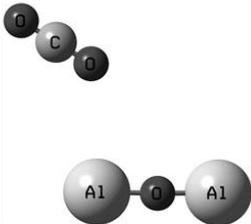
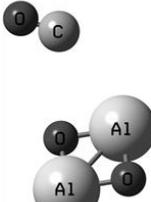
	1	2	3
Al <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (3)	 C <sub>s</sub> 3-A'' -672.3766	 C <sub>1</sub> 3-A -672.2981	 C <sub>2v</sub> 3-B1 -672.2962
	4	5	Adduct1
	 C <sub>s</sub> 3-A'' -672.2924	 C <sub>s</sub> 3-A'' -672.2848	 C <sub>2v</sub> 3-B1 -672.2872

Fig. 5-1-1  
Al/CO<sub>2</sub> 反応系における安定分子構造-1

	1	Adduct1	Adduct2
$\text{Al}_2\text{CO}_3(1)$	 $C_{2v}$ 1-A1 -747.6232	 $C_s$ 1-A' -747.6265	 $C_1$ 1-A -747.6053

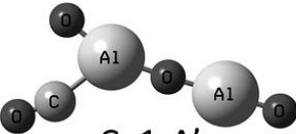
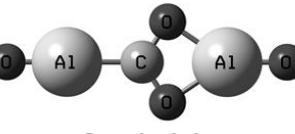
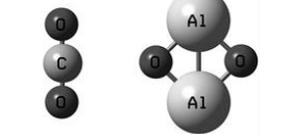
	1	2	3
$\text{Al}_2\text{CO}_4(1)$	 $C_{2v}$ 1-A1 -822.8585	 $C_s$ 1-? -822.7851	 $C_s$ 1-A' -822.7613
	4	5	Adduct1
	 $C_s$ 1-A' -822.7538	 $C_{2v}$ 1-A1 -822.7013	 $C_{2v}$ 1-? -822.8009

Fig. 5-1-1  
 $\text{Al}/\text{CO}_2$  反応系における安定分子構造-2

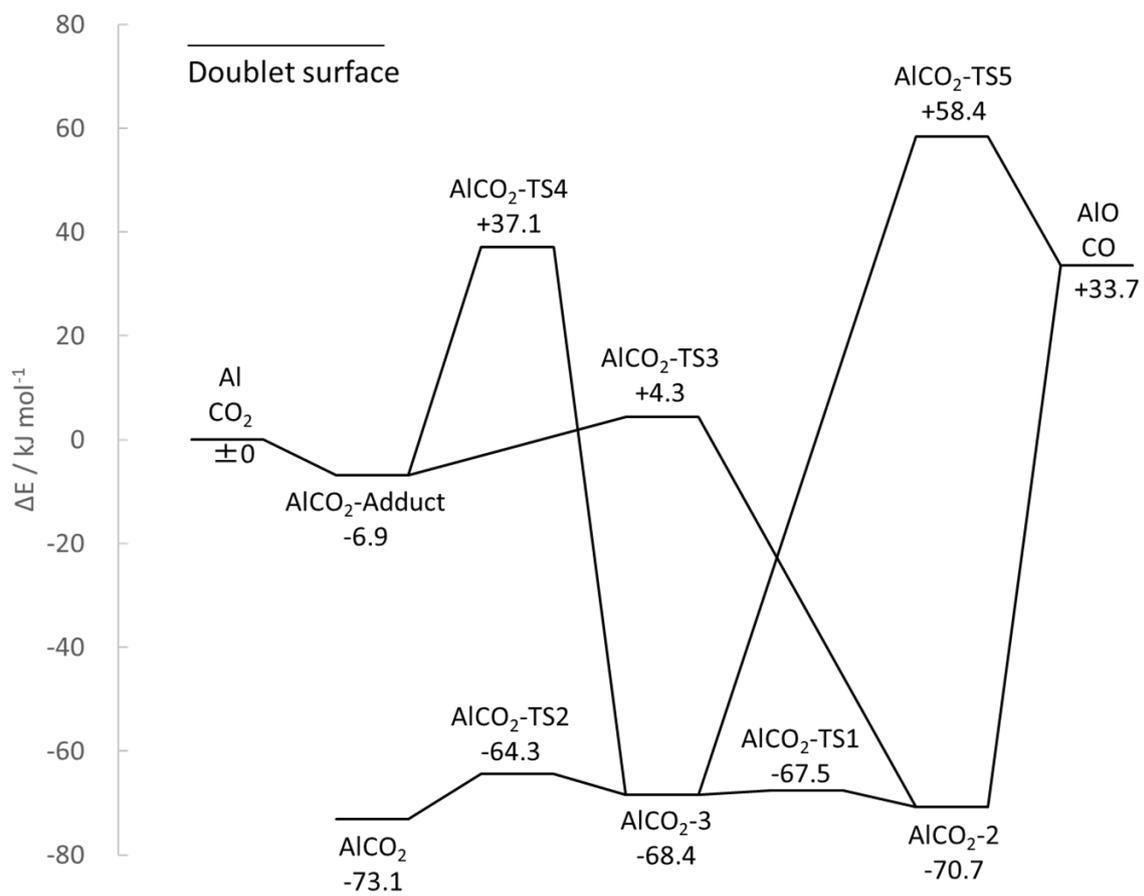


Fig. 5-2-1-1  
AlCO<sub>2</sub>系の反応ダイアグラム

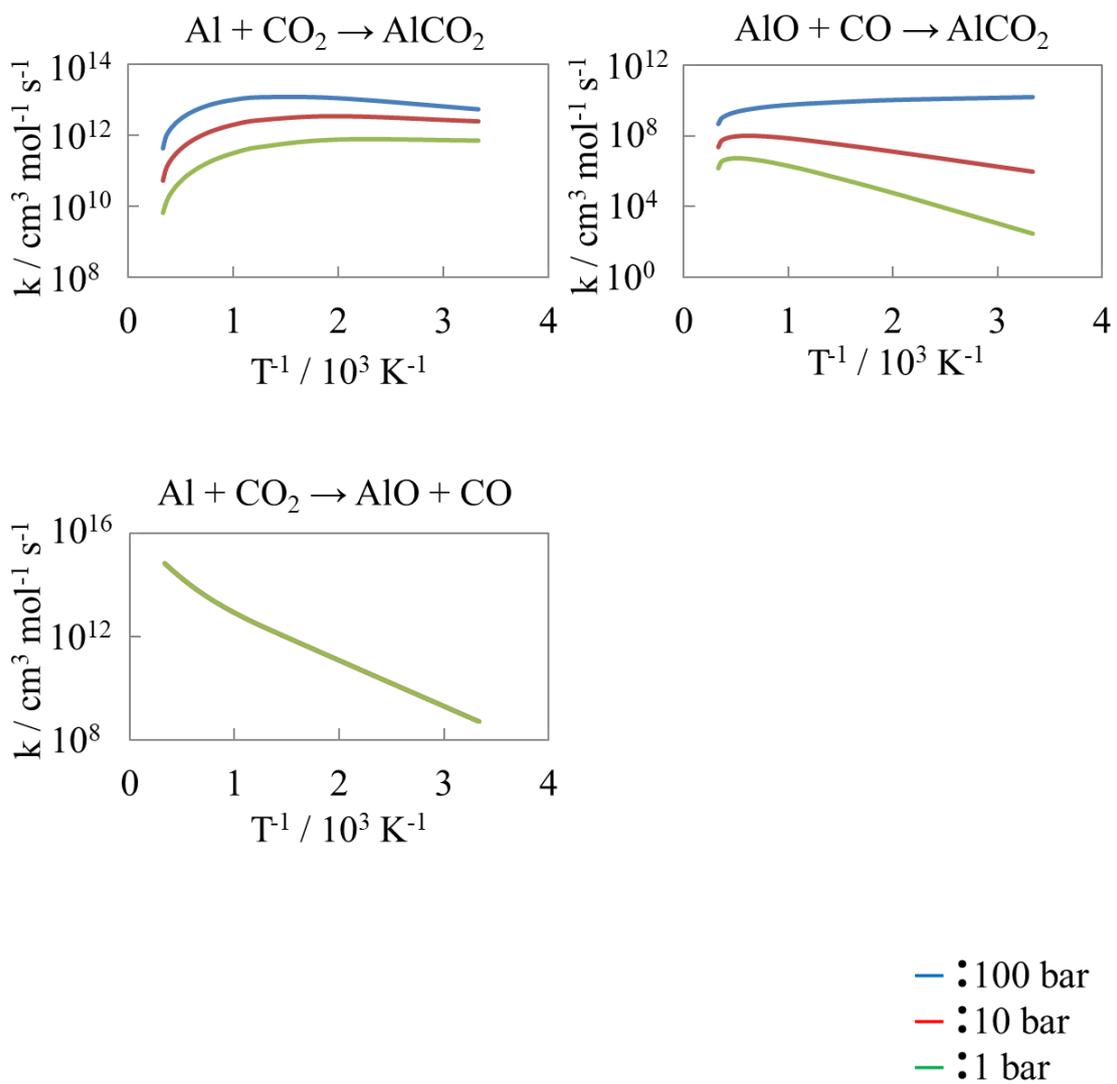


Fig. 5-2-1-2  
 $\text{AlCO}_2$  系の反応速度定数

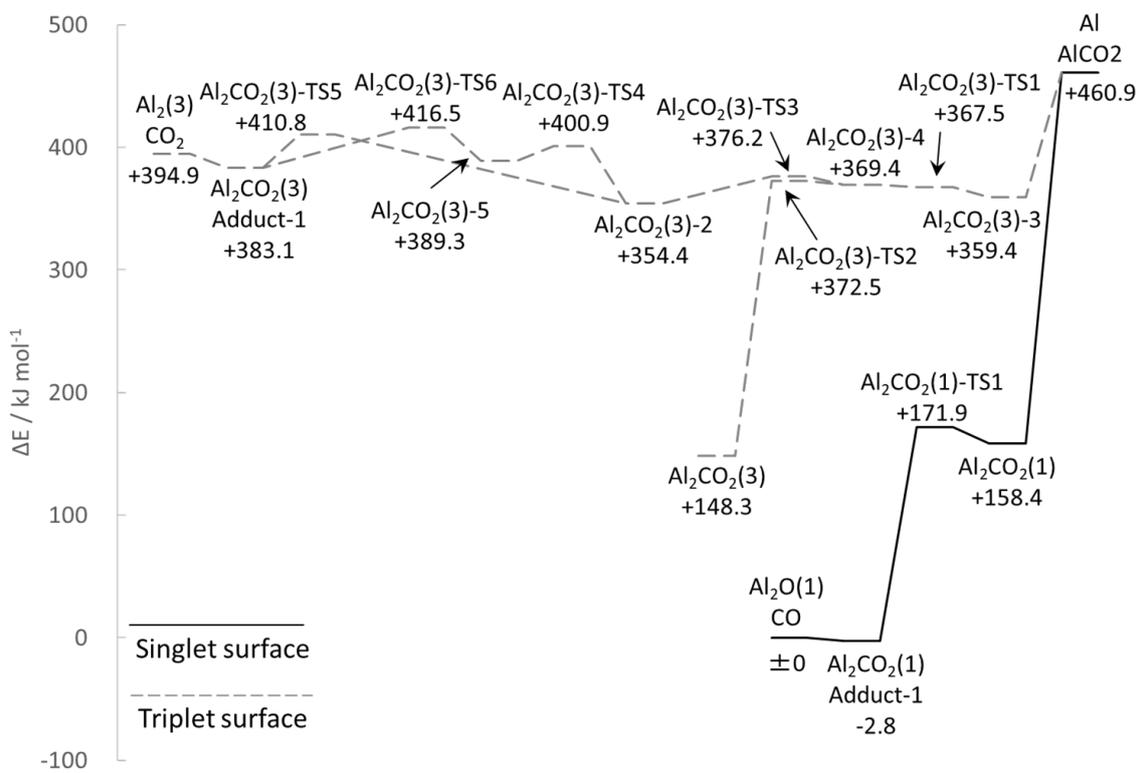


Fig. 5-2-3-1  
Al<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>系の反応ダイアグラム

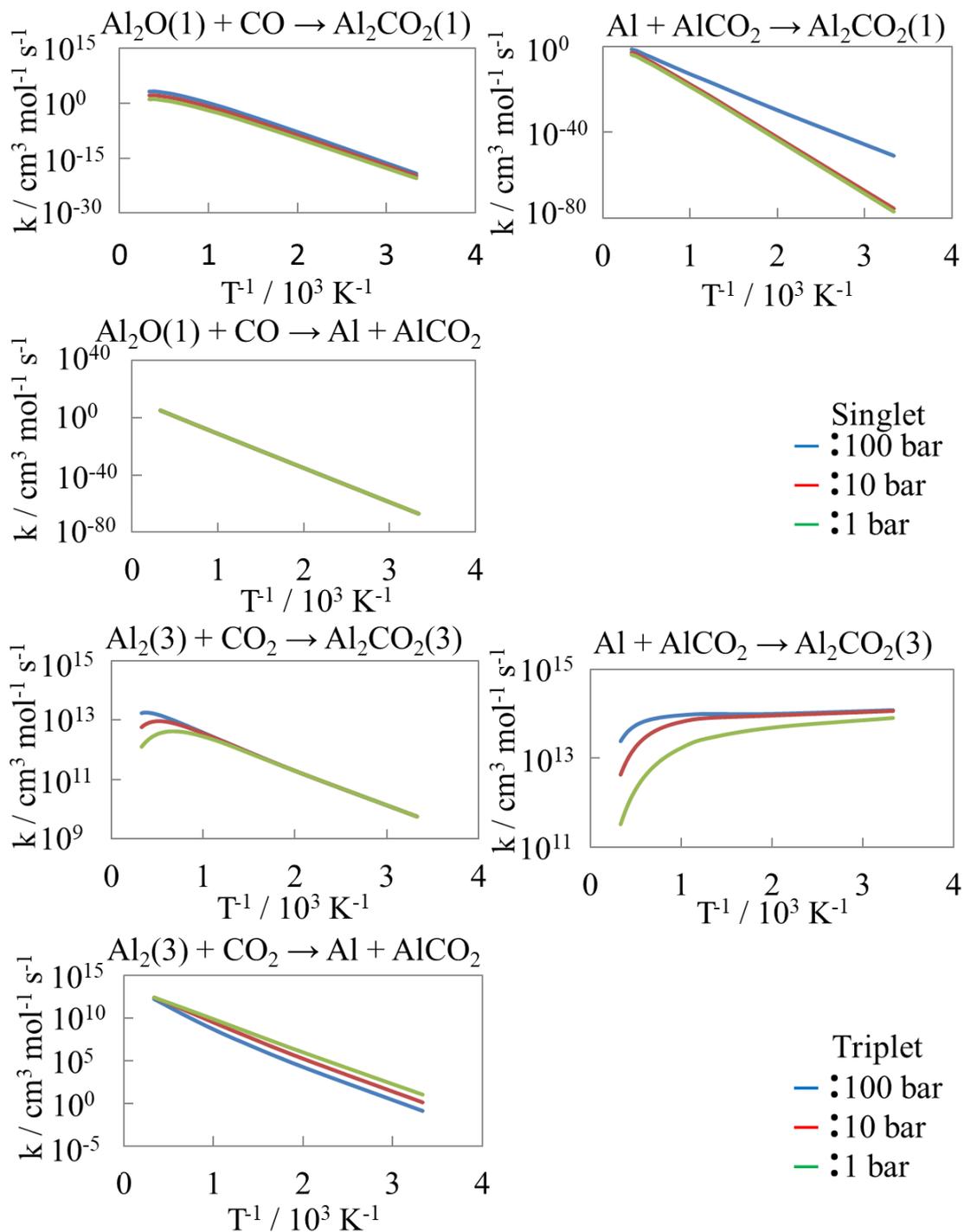


Fig. 5-2-3-2  
 $\text{Al}_2\text{CO}_2$  系の反応速度定数

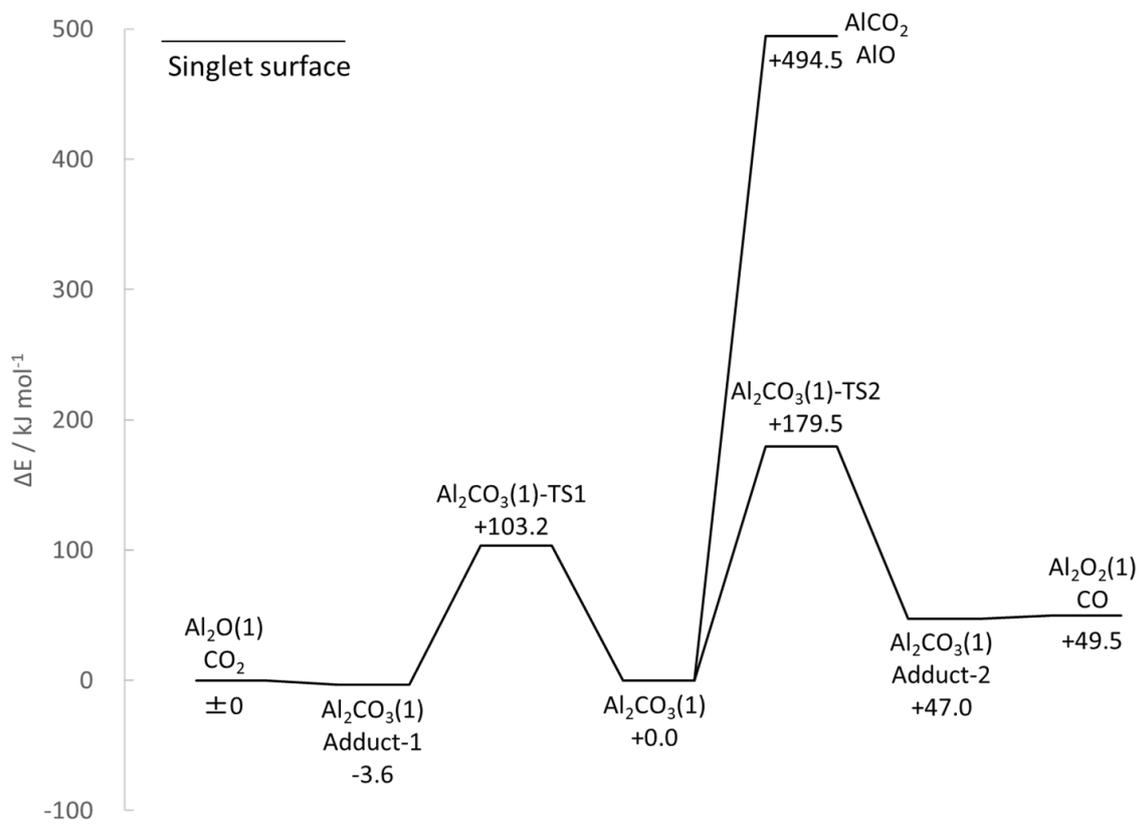


Fig. 5-2-4-1  
Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1)系の反応ダイアグラム

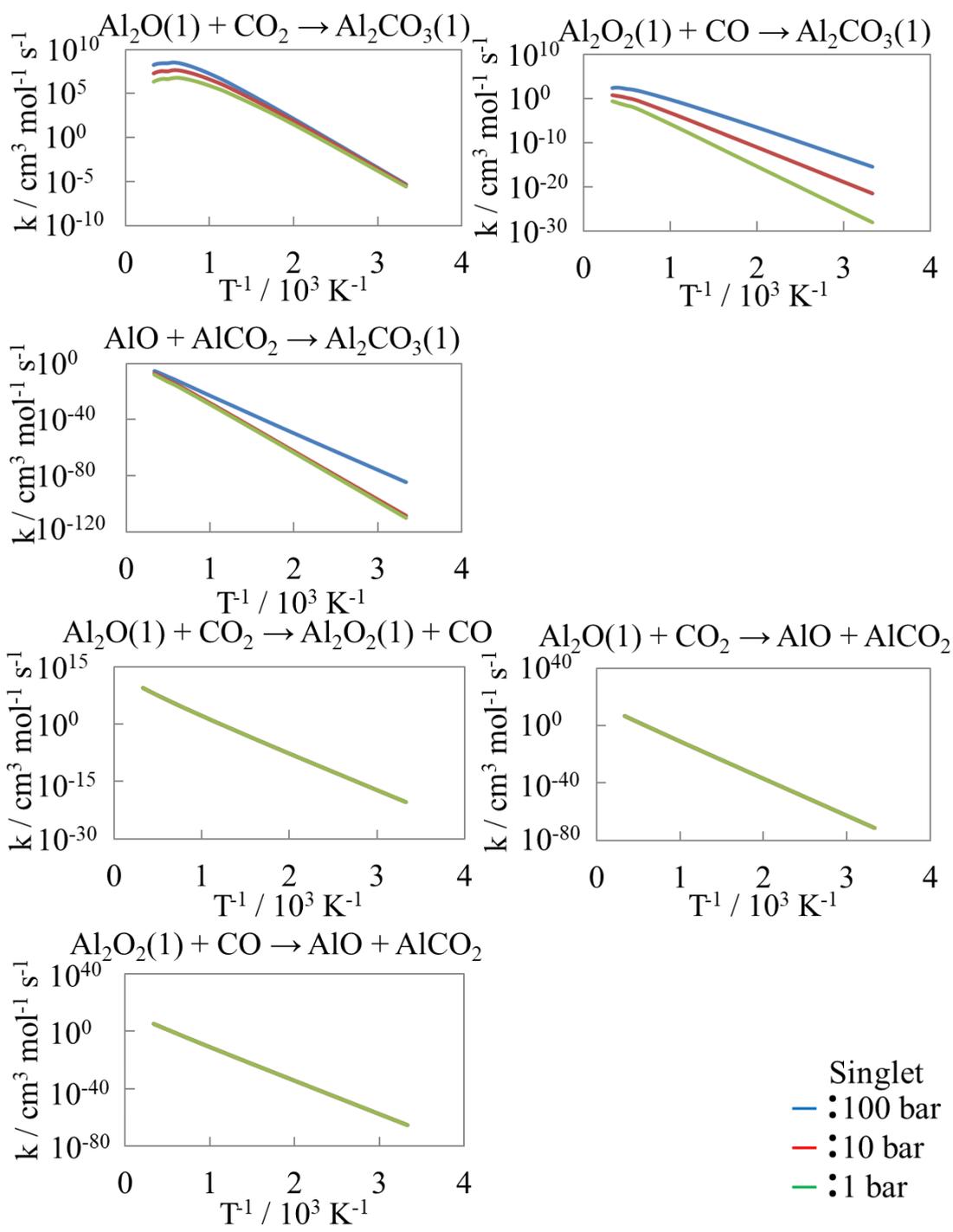


Fig. 5-2-4-2  
 $\text{Al}_2\text{CO}_3(1)$ 系の反応速度定数

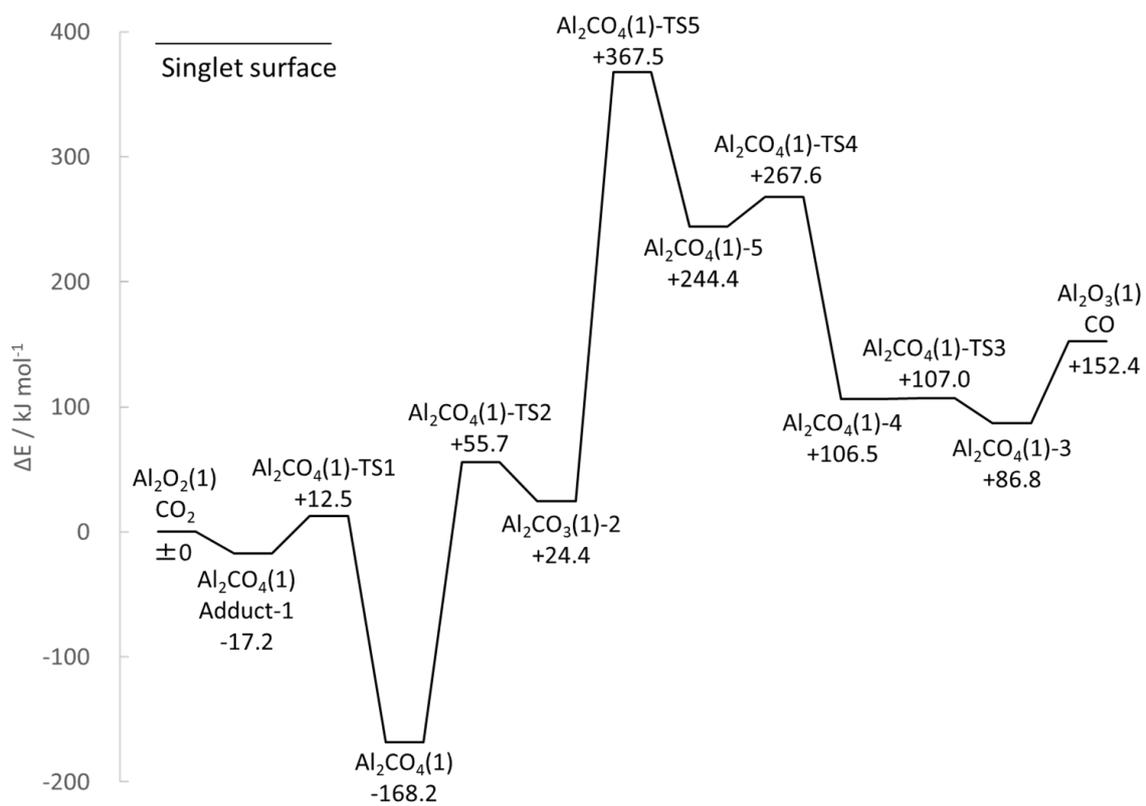
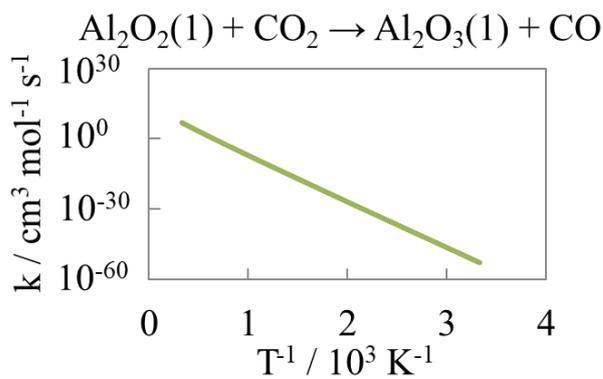
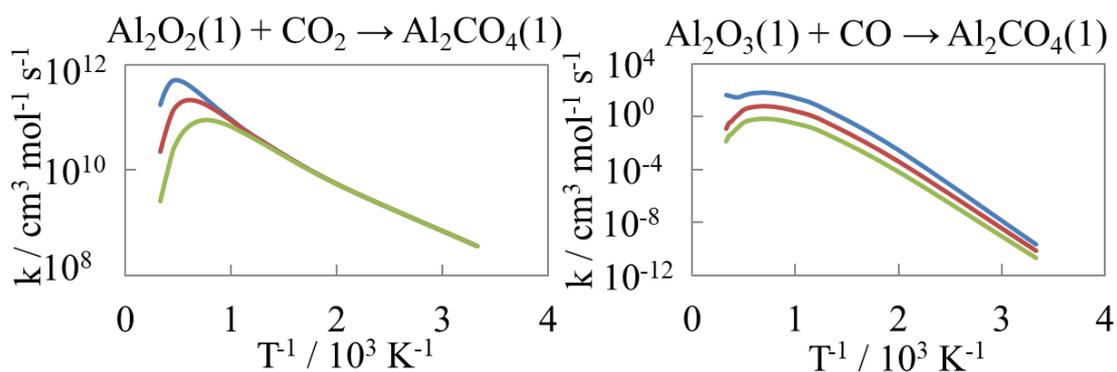
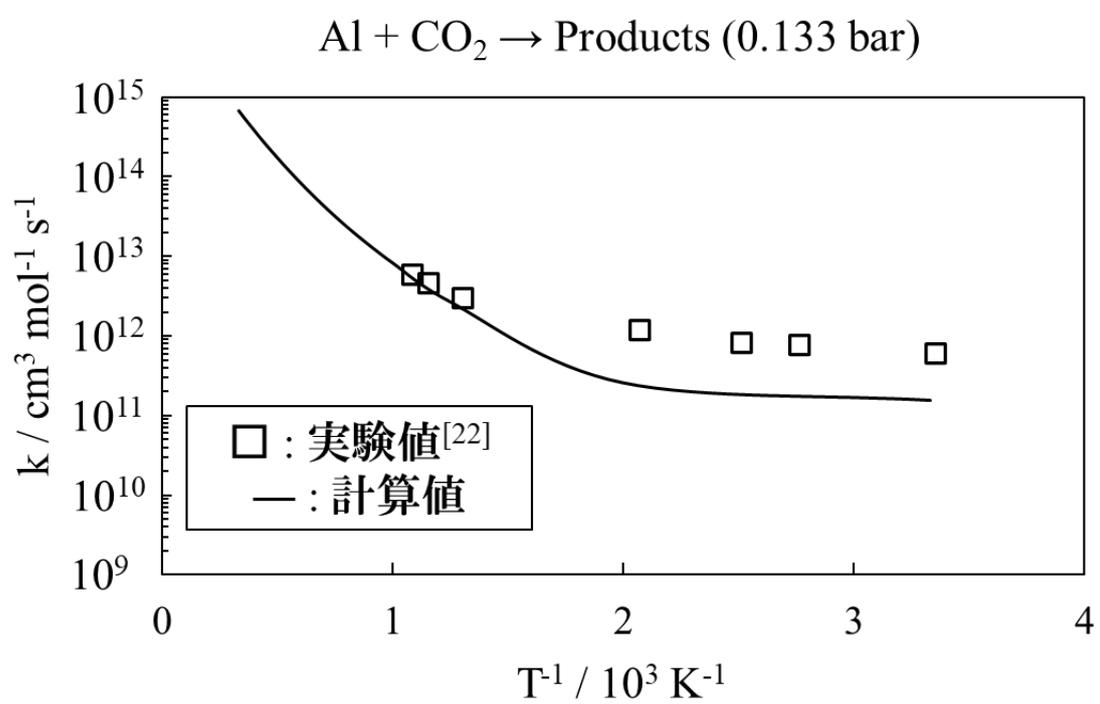


Fig. 5-2-5-1  
 $\text{Al}_2\text{CO}_4(1)$ 系の反応ダイアグラム



Singlet  
 — : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

**Fig. 5-2-5-2**  
 $\text{Al}_2\text{CO}_4(1)$ 系の反応速度定数



**Fig. 5-3-1**  
反応速度定数比較

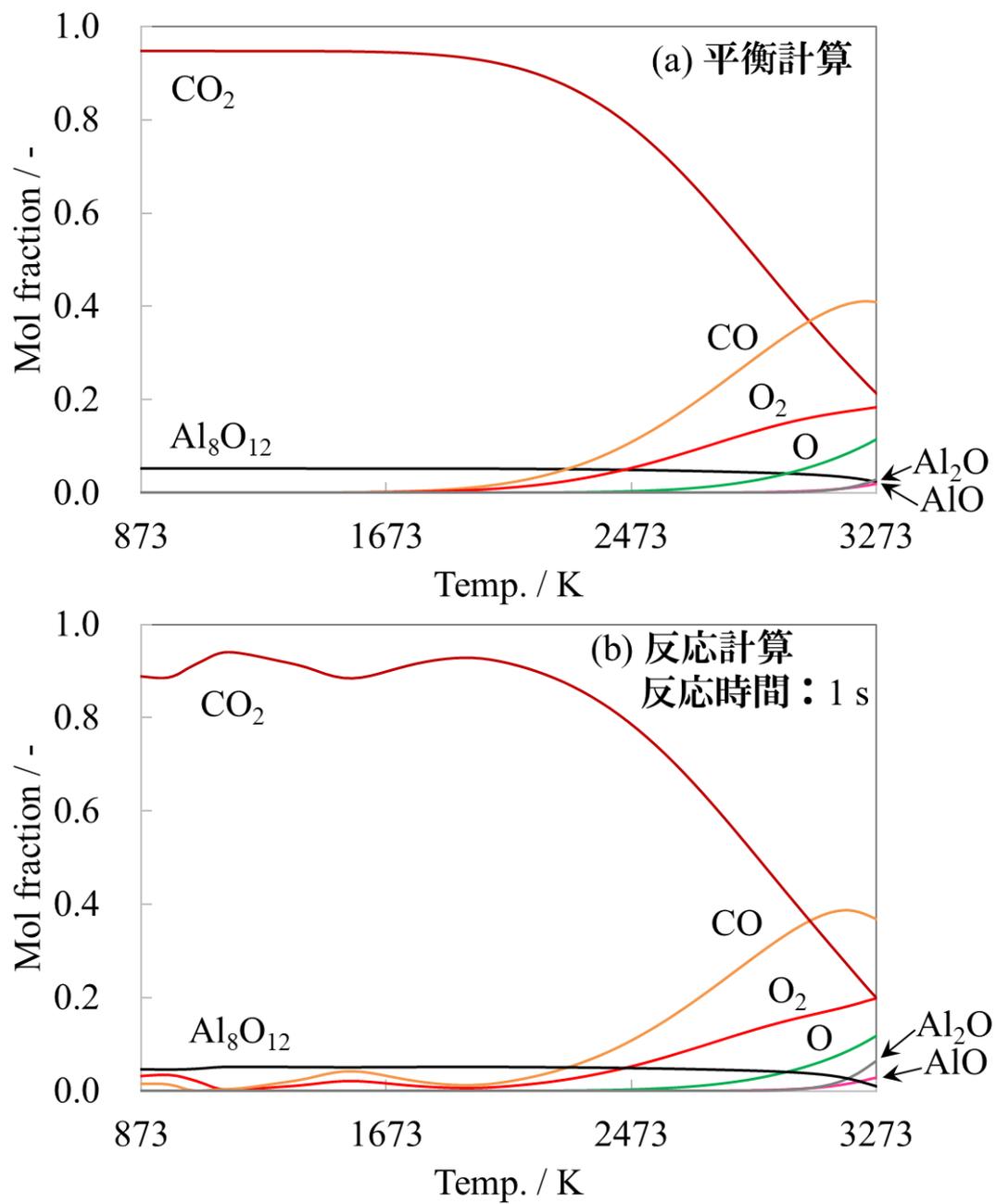


Fig. 5-4-1-1  
 反応物組成の温度変化  
 ( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$ )

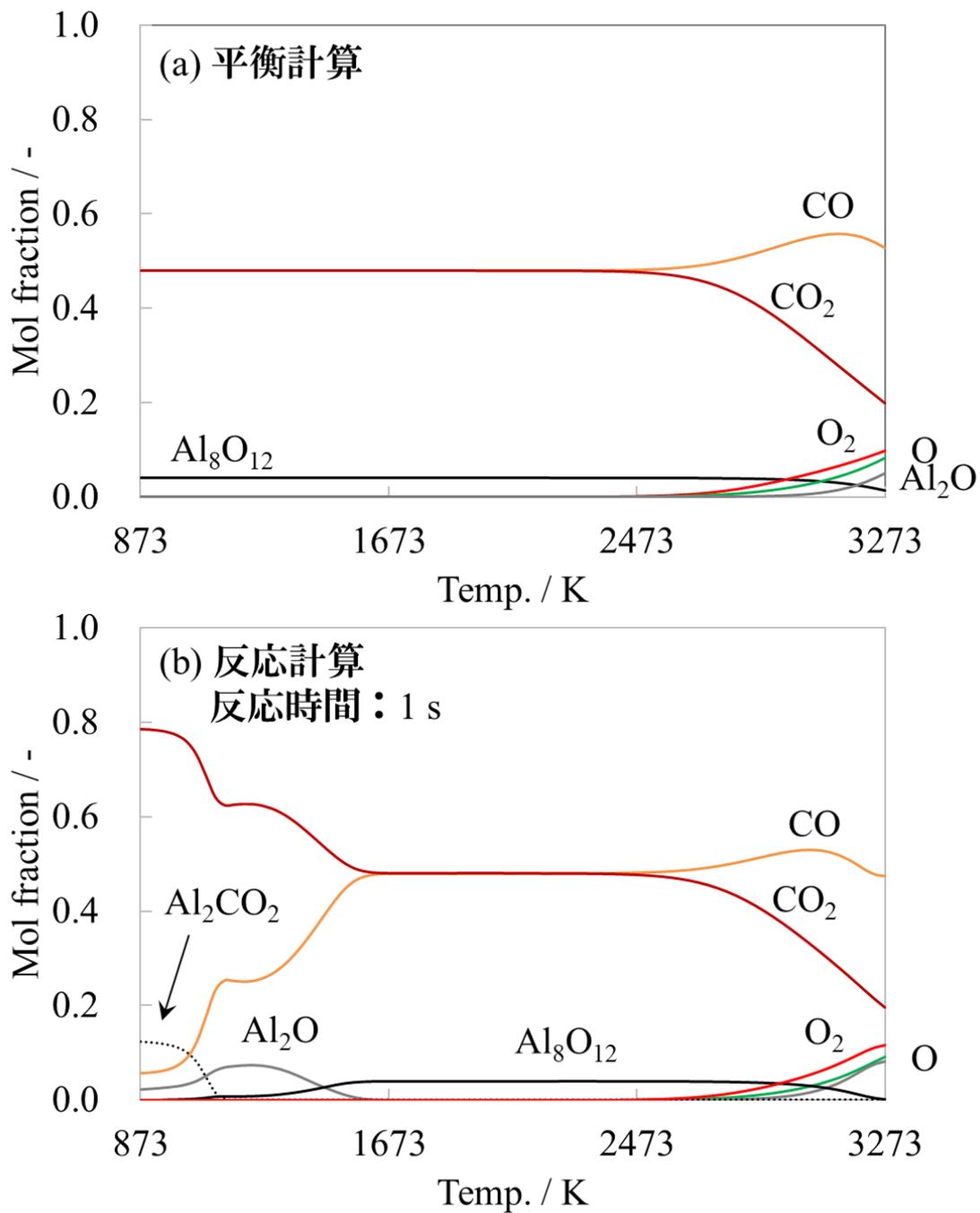
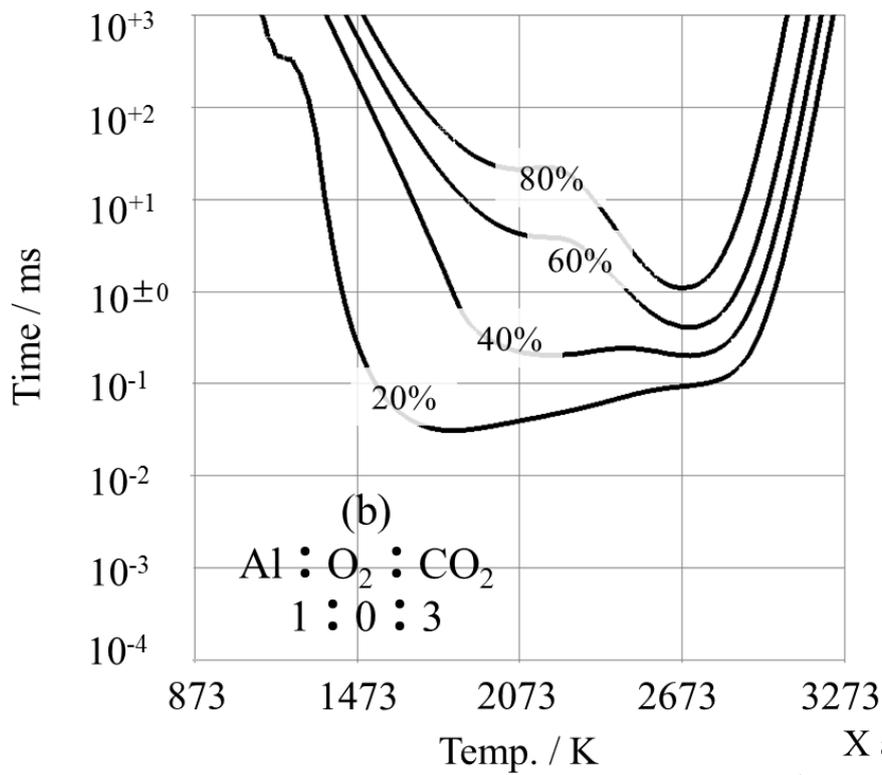
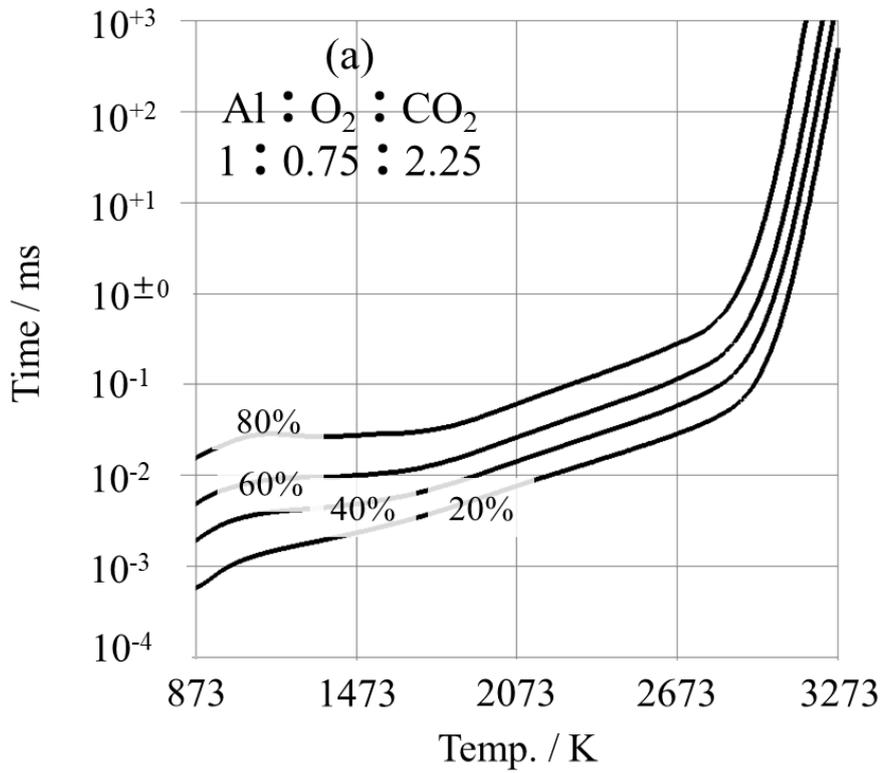


Fig. 5-4-1-2  
 反応物組成の温度変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0 : 3)



X atm%  
 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ へ変換した  
Alの割合

Fig. 5-4-2-1  
各種ガス条件における  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成

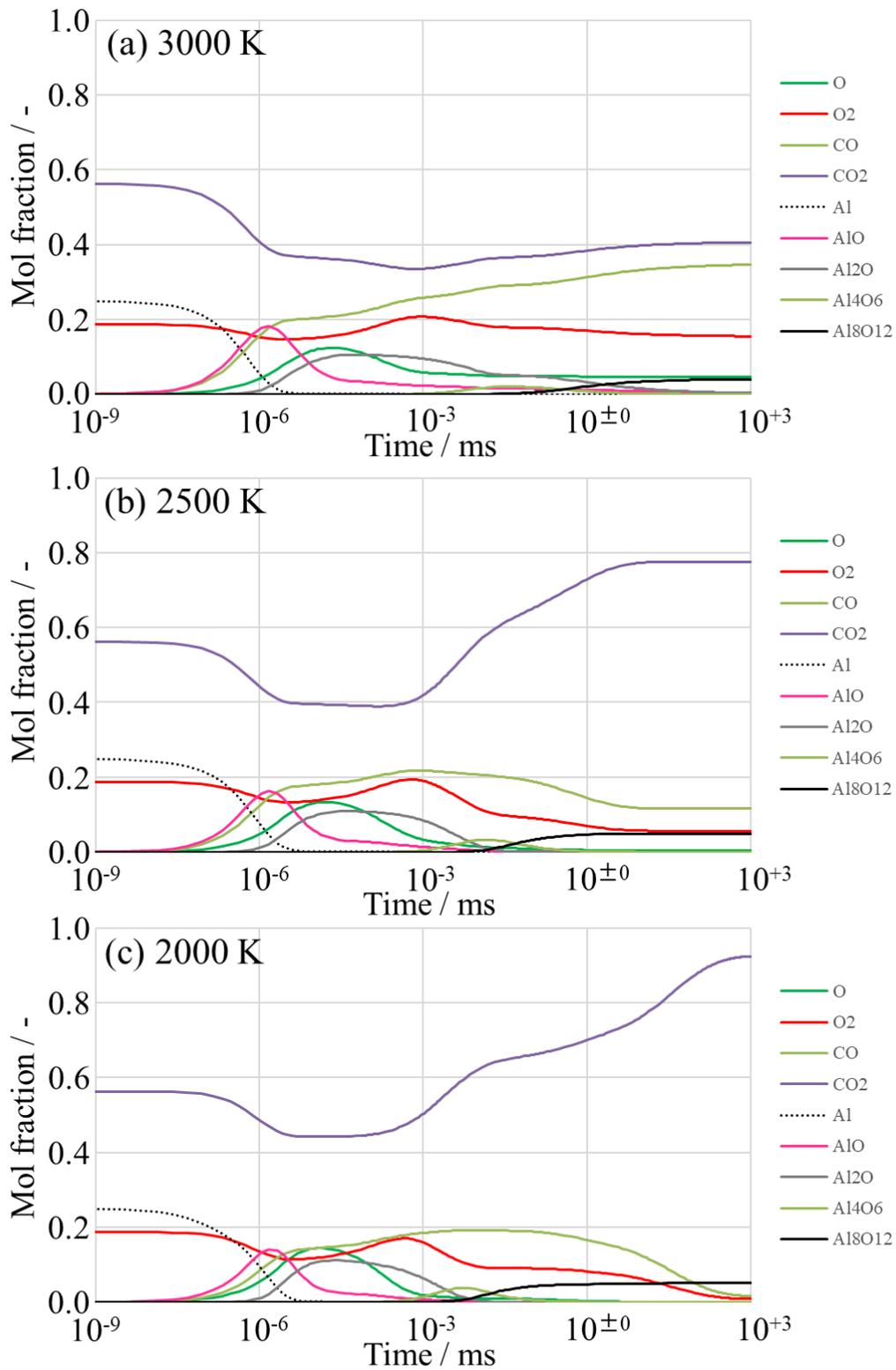


Fig. 5-4-3-1  
 反応物組成の時間変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25)

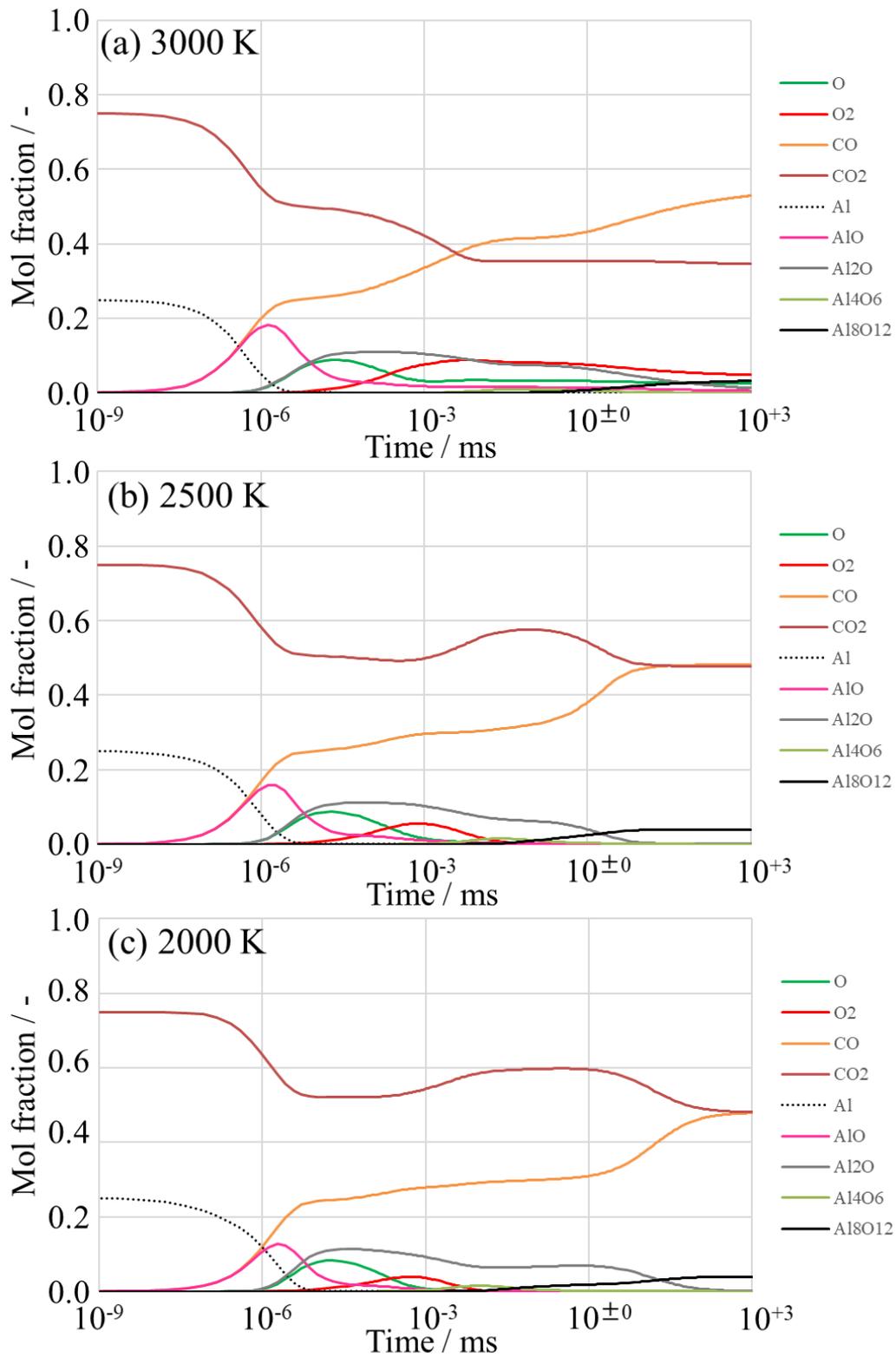
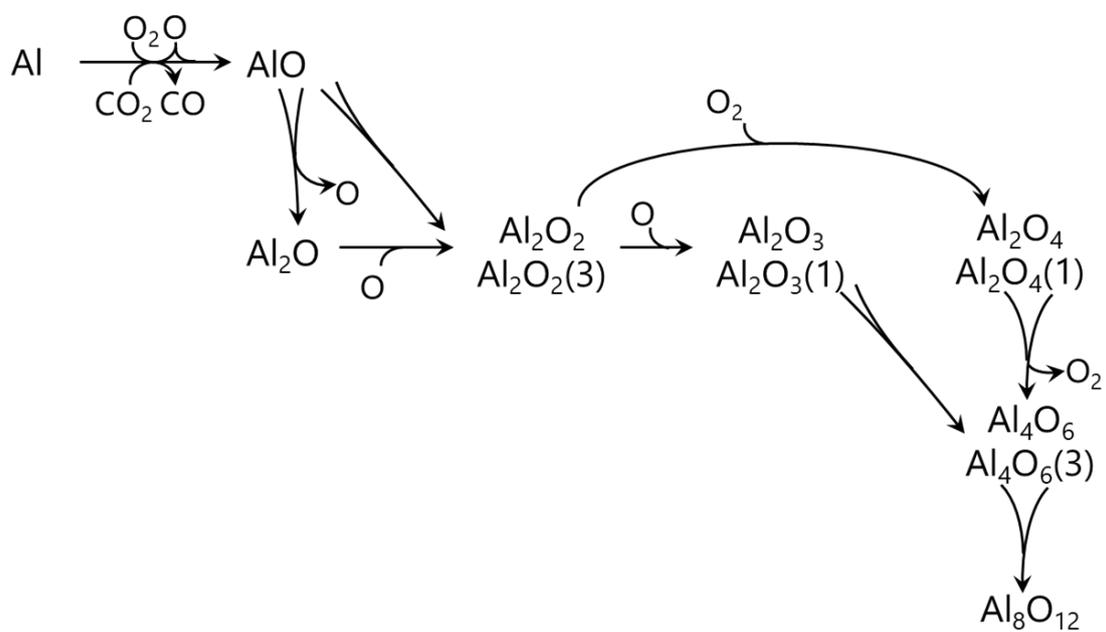


Fig. 5-4-3-2  
 反応物組成の時間変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0 : 3)



**Fig. 5-4-3-3**  
 Al/CO<sub>2</sub>反応系における反応経路  
 (Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0.75 : 2.25)

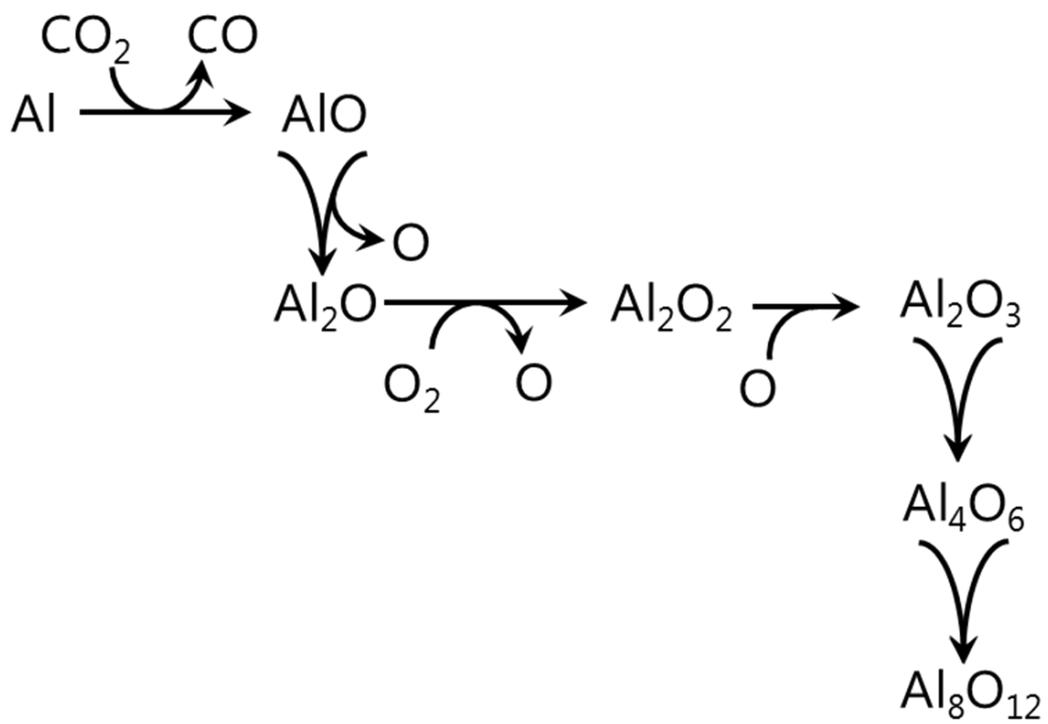


Fig. 5-4-3-4  
 Al/CO<sub>2</sub>反応系における反応経路  
 (Al : O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 0 : 3)

## 第6章 Al/H<sub>2</sub>O 反応系

本章では Al/H<sub>2</sub>O 反応系に関する詳細化学反応モデルを構築・検証・考察した結果を記載する。

### 6-1 安定構造

各安定構造・各 Adduct の外見と分子対称性、電子状態、0 K における CBS エネルギー [hartree] を一覧にして Fig. 6-1-1 に示す。各安定構造・各 Adduct・各遷移状態の原子座標・振動状態は付録に記載した。各安定構造のうち AlOH<sup>[40,57,77,143]</sup>・AlOH<sub>2</sub><sup>[57-59,77]</sup>・Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[98]</sup>・AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>[144]</sup>については量子化学計算によって最安定構造を求めた先行研究が存在しており、それらと同様の分子構造を算出することができている。また、Al・O<sub>2</sub>・H<sub>2</sub> を基準とした標準生成エンタルピーの計算値・文献値・実験値と、RRKM 計算時に用いた Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ  $\sigma$ ・ $\epsilon$  とを一覧にして Table 6-1-1 に示す。

Table 6-1-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系に関する分子の熱力学パラメータ

分子名	スピン 状態	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]			$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [K]	LJパラメータ 参考分子
		本研究	計算値 <sup>[40]</sup>	実験値 <sup>[138]</sup>			
AlOH	1	-185.69	-187.0	-179.91	3.63	569.1	HCN <sup>[139]</sup>
AlOH	3	117.74			3.63	569.1	HCN <sup>[139]</sup>
AlO <sub>2</sub> H	1	-369.42		-460.24	4.100	209.0	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
AlO <sub>2</sub> H	3	-178.17			4.100	209.0	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
AlO <sub>3</sub> H	1	-428.09			4.68	261	CHClF <sub>2</sub> <sup>[140]</sup>
AlO <sub>3</sub> H	3	-366.01			4.68	261	CHClF <sub>2</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> OH	2	-87.53			4.100	209.0	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	2	-490.40			4.68	261	CHClF <sub>2</sub> <sup>[140]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	2	-851.15			5.180	357.0	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	2	-1039.95			5.180	357.0	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
AlOH <sub>2</sub>	2	-109.66			4.196	289.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	-476.79			4.898	356.3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	2	-684.26			5.180	357.0	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub>	1	-222.43			4.898	356.3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub>	3	-3.85			4.898	356.3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>[139]</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1	-599.19			5.180	357.0	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>[145]</sup>
AlO <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1	-619.60			4.760	252.0	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>[145]</sup>

本研究において CBS-QB3 法を用いて算出した標準生成エンタルピーは、先行研究における同レベルの計算結果と  $\pm 2$  kJ/mol 程度の違いで良く一致している。また実験値との差も、 $\text{AlO}_2\text{H}(1)$ を除いて、 $\pm 5$  kJ/mol 程度であり、CBS-QB3 法の計算精度から考えると良く一致していると言えることができる。 $\text{AlO}_2\text{H}(1)$ については実験データが信頼できない値である<sup>[43]</sup>とされている。

## 6-2 反応ダイアグラムと反応速度定数

Al と H/H<sub>2</sub>/OH/H<sub>2</sub>O とのみが反応する場合に經由すると考えられる中間体および反応経路についての説明を以下に記す。

### 6-2-1 AlOH を中間体とする反応系の計算結果

AlOH(1)を生成しうる反応経路は  $\text{AlO} + \text{H}$ 、 $\text{Al} + \text{OH}$  である。 $\text{Al} + \text{OH}$  の結合/解離ポテンシャルエネルギーカーブは B3LYP では適切に表現できなかったため  $\omega\text{B97X-D}/6\text{-311G(d,p)}$ を用いて算出した。また AlOH(3)を生成しうる反応経路は  $\text{AlO} + \text{H}$ 、 $\text{Al} + \text{OH}$  である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-1-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-1-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{Al} + \text{OH}$  であると考えられる。この場合  $\text{AlO} + \text{H}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{Al} + \text{OH}$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

### 6-2-2 AlO<sub>2</sub>H を中間体とする反応系の計算結果

AlO<sub>2</sub>H(1)を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_2 + \text{H}$ 、 $\text{AlOH}(3) + \text{O}$ 、 $\text{AlO} + \text{OH}$  である。このうち  $\text{AlOH}(3) + \text{O}$  は計算できなかった。また AlO<sub>2</sub>H(3)を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_2 + \text{H}$ 、 $\text{AlOH}(1) + \text{O}$ 、 $\text{AlO} + \text{OH}$  である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-2-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-2-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{AlO} + \text{OH}$  であると考えられる。この場合  $\text{AlOH}(1) + \text{O}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{AlO} + \text{OH}$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

### 6-2-3 AlO<sub>3</sub>H を中間体とする反応系の計算結果

AlO<sub>3</sub>H(1)を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_3 + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}(3) + \text{O}$ 、 $\text{AlOH}(3) + \text{O}_2$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{OH}$  である。このうち  $\text{AlO}_2\text{H}(3) + \text{O}$ 、 $\text{AlOH}(3) + \text{O}_2$  は計算できなかった。また AlO<sub>3</sub>H(3)を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_3 + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}(1) + \text{O}$ 、 $\text{AlOH}(1) + \text{O}_2$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{OH}$  である。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-3-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-3-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{AlOH}(1) + \text{O}_2$  であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 6-2-4 $\text{Al}_2\text{OH}$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{Al}_2\text{OH}$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al}_2\text{O}(1) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2(1) + \text{OH}$ 、 $\text{Al}_2(3) + \text{OH}$ 、 $\text{Al} + \text{AlOH}(1)$ 、 $\text{Al} + \text{AlOH}(3)$  である。このうち  $\text{Al}_2\text{O}(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2(1) + \text{OH}$ 、 $\text{Al} + \text{AlOH}(3)$  は計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-4-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-4-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{Al} + \text{AlOH}(1)$  であると考えられる。この場合  $\text{Al}_2\text{O}(1) + \text{H}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{Al} + \text{AlOH}(1)$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 6-2-5 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al}_2\text{O}_2(1) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{OH} + \text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(1) + \text{OH}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(3) + \text{OH}$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}_2\text{H}(1)$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}_2\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlOH}(1)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlOH}(3)$  である。このうち  $\text{Al}_2\text{O}_2(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(3) + \text{OH}$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}_2\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlOH}(3)$  は計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-5-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-5-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{AlO} + \text{AlOH}(1)$  であると考えられる。この場合  $\text{Al}_2\text{O}_2(1) + \text{H}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{AlO} + \text{AlOH}(1)$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 6-2-6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al}_2\text{O}_3(1) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{OH} + \text{O}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2(1) + \text{OH}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2(3) + \text{OH}$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}_3\text{H}(1)$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}_3\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlO}_2\text{H}(1)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlO}_2\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{AlOH}(1)$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{AlOH}(3)$  である。このうち  $\text{Al}_2\text{O}_2(3) + \text{OH}$ 、 $\text{Al} + \text{AlO}_3\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlO}_2\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{AlOH}(3)$  は計算できなかった。また  $\text{Al} + \text{AlO}_3\text{H}(1)$  は、Y 字分子である  $\text{AlO}_3\text{H}(1)$  に  $\text{Al}$  が結合/解離する様子をうまく表現することができず、計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-6-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-6-2 に示す。なお、この反応系においては反応速度定数計算が収束しなかったため、反応速度定数が算出できたのは反応圧力 3 bar 以上の場合のみとなった。

この反応系への入口は  $\text{Al}_2\text{O}_2(1) + \text{OH}$  であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 6-2-7 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$  を生成しうる反応経路は  $\text{Al}_2\text{O}_4(1) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_4(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H} + \text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3(1) + \text{OH}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(3) + \text{OH}$ 、 $\text{AlO} + \text{AlO}_3\text{H}(1)$ 、 $\text{AlO} + \text{AlO}_3\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{AlO}_2\text{H}(1)$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{AlO}_2\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO}_3 + \text{AlOH}(1)$ 、 $\text{AlO}_3 + \text{AlOH}(3)$ である。このうち  $\text{Al}_2\text{O}_4(1) + \text{H}$ 、 $\text{AlO} + \text{AlO}_3\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{AlO}_2\text{H}(3)$ 、 $\text{AlO}_3 + \text{AlOH}(3)$ は計算できなかった。また  $\text{AlO} + \text{AlO}_3\text{H}(1)$ は、Y字分子である  $\text{AlO}_3\text{H}(1)$ に  $\text{AlO}$ が結合/解離する様子をうまく表現することができず、計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-7-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-7-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{Al}_2\text{O}_4(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(3) + \text{OH}$  であると考えられる。この場合  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H} + \text{O}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{Al}_2\text{O}_4(3) + \text{H}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(3) + \text{OH}$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 6-2-8 $\text{AlOH}_2$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{AlOH}_2$  を生成しうる反応経路は  $\text{AlOH}(1) + \text{H}$ 、 $\text{AlOH}(3) + \text{H}$ 、 $\text{AlO} + \text{H}_2$ 、 $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$  である。このうち  $\text{AlOH}(3) + \text{H}$  は計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-8-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-8-2 に示す。この反応ダイアグラムは先行研究<sup>[57-59,77]</sup>のものとおおよそ一致している。

この反応系への入口は  $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$  であると考えられる。この場合  $\text{AlOH}(1) + \text{H}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 6-2-9 $\text{AlO}_2\text{H}_2$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{AlO}_2\text{H}_2$  を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_2\text{H}(1) + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}(3) + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{H}_2$ 、 $\text{AlOH}_2 + \text{O}$ 、 $\text{AlOH}(1) + \text{OH}$ 、 $\text{AlOH}(3) + \text{OH}$ 、 $\text{AlO} + \text{H}_2\text{O}$  である。このうち  $\text{AlO}_2\text{H}(3) + \text{H}$ 、 $\text{AlOH}(3) + \text{OH}$  は計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-9-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-9-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{AlOH}(1) + \text{OH}$  であると考えられる。この場合  $\text{AlO} + \text{H}_2\text{O}$  が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く  $\text{AlOH}(1) + \text{OH}$  よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 6-2-10 $\text{AlO}_3\text{H}_2$ を中間体とする反応系の計算結果

$\text{AlO}_3\text{H}_2$  を生成しうる反応経路は  $\text{AlO}_3\text{H}(1) + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_3\text{H}(3) + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_3 + \text{H}_2$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}_2 + \text{O}$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}(1) + \text{OH}$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}(3) + \text{OH}$ 、 $\text{AlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  である。このうち  $\text{AlO}_3\text{H}(3) + \text{H}$ 、 $\text{AlO}_2\text{H}(3) + \text{OH}$  は計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-10-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-10-2 に示す。

この反応系への入口は  $\text{AlO}_2\text{H}(1) + \text{OH}$  であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 6-2-11 Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>(1)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>OH + H、Al<sub>2</sub>O(1) + H<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>(1) + H<sub>2</sub>O、Al + AlOH<sub>2</sub>、である。このうち Al<sub>2</sub>(1) + H<sub>2</sub>O は計算できなかった。また Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>OH + H、Al<sub>2</sub>O(3) + H<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>(3) + H<sub>2</sub>O、Al + AlOH<sub>2</sub> である。このうち Al<sub>2</sub>O(3) + H<sub>2</sub> は計算できなかった。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-11-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-11-2 に示す。

この反応系への入口は Al<sub>2</sub>O(1) + H<sub>2</sub> であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 6-2-12 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を中間体とする反応系の計算結果

Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(1)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H + H、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(1) + H<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>(3) + O、Al<sub>2</sub>O(1) + H<sub>2</sub>O、Al + AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、AlO + AlOH<sub>2</sub>、AlOH(1) + AlOH(1)、AlOH(3) + AlOH(3) である。このうち Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>(3) + O、AlOH(3) + AlOH(3) は計算できなかった。また Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(3)を生成しうる反応経路は Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H + H、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + H<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>(1) + O、Al<sub>2</sub>O(3) + H<sub>2</sub>O、Al + AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、AlO + AlOH<sub>2</sub>、AlOH(1) + AlOH(3) である。このうち Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(3) + H<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O(3) + H<sub>2</sub>O、AlOH(1) + AlOH(3) は計算できず、残る Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H + H、Al<sub>2</sub>OH<sub>2</sub>(1) + O、Al + AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、AlO + AlOH<sub>2</sub> はそれほど有効な反応出入口ではないと考えられた。以上より計算しないこととした。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-12-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-12-2 に示す。

この反応系への入口は AlOH(1) + AlOH(1) であると考えられる。この場合 Al<sub>2</sub>O(1) + H<sub>2</sub>O が出口となると考えられる。これは大きな TS が無く AlOH(1) + AlOH(1) よりもエネルギー的に有利な出口だからである。

#### 6-2-13 AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>を中間体とする反応系の計算結果

AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(1)を生成しうる反応経路は AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H、AlO<sub>2</sub>H(1) + H<sub>2</sub>、AlOH<sub>2</sub> + OH、AlOH(1) + H<sub>2</sub>O である。また AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(3)を生成しうる反応経路は AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H、AlO<sub>2</sub>H(3) + H<sub>2</sub>、AlOH<sub>2</sub> + OH、AlOH(3) + H<sub>2</sub>O である。このうち AlO<sub>2</sub>H(3) + H<sub>2</sub>、AlOH(3) + H<sub>2</sub>O は計算できず、残る AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H、AlOH<sub>2</sub> + OH はそれほど有効な反応出入口ではないと考えられた。以上より計算しないこととした。導出した反応ダイアグラムを Fig. 6-2-13-1 に、この反応ダイアグラムを用いて算出した反応速度定数を Fig. 6-2-13-2 に示す。

この反応系への入口は AlOH(1) + H<sub>2</sub>O であると考えられる。この場合反応は進まないと考えられる。これはエネルギー的に不利だからである。

#### 6-2-14 量体化過程

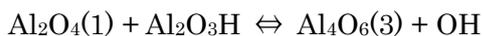
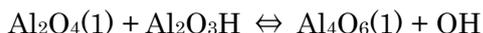
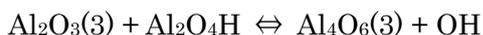
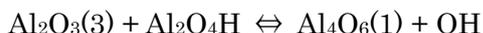
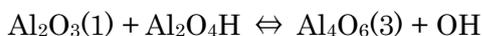
第 3 章で述べたように、より大きな分子生成は均一核生成による気相からの凝縮に相当することから、検討時間節約のために反応速度定数の算出手順をさらに簡略化した。具体

的には下記素反応式において分子衝突が反応の律速であると仮定し、気体分子運動論による衝突頻度を反応速度定数として採用した。

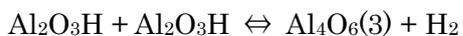
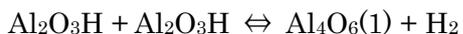
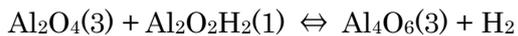
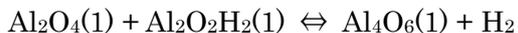
#### Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H 系



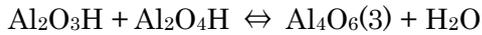
#### Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub>H 系



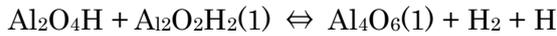
#### Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub> 系



Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub>H<sub>2</sub> 系

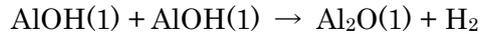
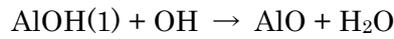
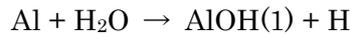
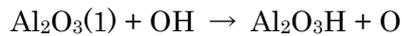
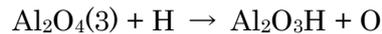
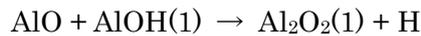
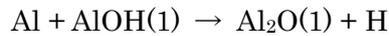
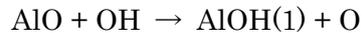
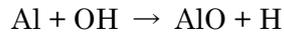


Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 系



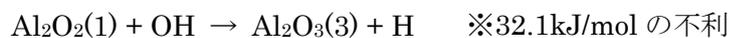
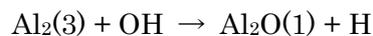
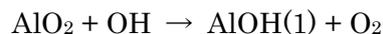
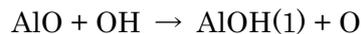
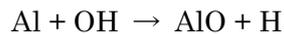
### 6-2-15 反応ダイアグラムから想定される反応経路

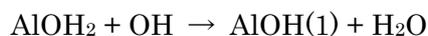
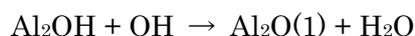
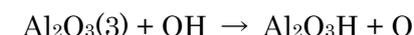
6-2-1~6-2-13 における反応ダイアグラムの考察から、起こることが予想された素反応式をまとめて以下に示す。



ここで一度反応の流れを整理する。また OH の作用については後ほど考察することとする。Al と H<sub>2</sub>O とのみが反応系内に存在する場合、Al からは AlOH(1)が生成する。ここで生成した AlOH(1)は H・H<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O とは反応し得ないことが示されている。そのため AlOH(1)は Al もしくは AlOH(1)自身と反応して Al<sub>2</sub>O(1)を生成すると考えられる。ここで生成した Al<sub>2</sub>O(1)も H・H<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O とは反応し得ないことが示されている。そのため反応熱による高温の影響で H<sub>2</sub>O から遊離した O などと反応して Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生じた後、量体化過程によって Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>、Al<sub>16</sub>O<sub>24</sub>、、、へ凝縮すると考えられる。

続けて反応系内に OH が存在する場合について考察する。OH は Al と H<sub>2</sub>O との反応から直接生じることは考えにくい、反応熱による高温の影響で H<sub>2</sub>O から遊離する、もしくは点火に用いる炭化水素系燃料の燃焼から生じることは十分考えられる。ここで、これまで構築した反応ダイアグラムから OH が関与する起こりうる反応式を以下に示す。

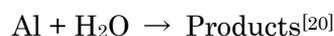




多くの反応式が結果として  $\text{AlOH}(1) \cdot \text{Al}_2\text{O}(1)$  を生成することがわかる。 $\text{AlOH}(1)$  は  $\text{OH}$  との反応によって  $\text{AlO}$  へ、一方で  $\text{AlO}$  は  $\text{AlOH}(1)$  へ、と相互変換されるが、これは結果として  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  を触媒しているに過ぎない。 $\text{Al}_2\text{O}(1)$  は  $\text{OH}$  との反応によって  $\text{Al}_2\text{O}_2(1)$  へ、さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  へと成長した後、量体化過程によって  $\text{Al}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ 、 $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ 、へ凝縮すると考えられる。

### 6-3 反応速度定数の計算値と実験値との比較

$\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$  反応において反応速度定数が実測されているのは下記 1 素反応のみである。



この反応速度定数測定条件は、本研究で想定し計算に用いた反応条件とかけ離れているため、実験条件にあわせてあらためて反応速度定数を算出し直して比較をおこなった。結果を Fig. 6-3-1 に示す。

$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Products}$  の場合、最も乖離している 1000 K において実験値は計算値の 0.4 倍である。これは CBS-QB3 法の計算精度を考えるとよく一致していると言うことができる。また温度依存性について計算値は実験値と一致している。

### 6-4 構築した詳細化学反応モデルと反応計算による分析

以上において構築した詳細化学反応モデルを、すなわち算出した反応速度定数を修正 Arrhenius 式へフィッティングした結果を Table 6-4-1 に示す。なお付録には 1 bar ~ 100 bar における反応速度定数を Chemkin 形式にて記載している。また構築した詳細化学反応モデルの挙動を検証すべく反応シミュレーションを実施した。

#### 6-4-1 平衡計算結果との比較

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$  について、平衡計算および反応計算(反応時間 : 1 s)を実施し得られた各反応温度における反応物組成の比較を Fig. 6-4-1-1 に示す。x 軸に反応温度[K]を、y 軸に mol 分率[-]をとっている。ほぼすべての反応温度において平衡計算結果と反応計算結果とが一致していることから、構築した詳細化学反応モデルは  $\text{O}_2$  が当量存在していれば  $\text{H}_2\text{O}$  が多量に存在していても妥当な挙動を示すと評価することができる。また平衡計算・反応計算共におよそその反応温度において  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成するが、2500 K より高温では  $\text{AlOH}$  が残留するように変化する。これは下記複数の原因が組み合わさって起こっていると考えられるため、不自然な挙動ではない。

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
AlO	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)			2.50E+18	-2.04	3.49
Al	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)			2.08E+11	-0.29	112.56
AlO	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	OH	8.24E+13	0.00	74.18
AlO	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlOH(3)			4.28E+16	-1.84	2.22
Al	+	OH	⇌ <sub>t</sub>	AlOH(3)			3.26E+27	-4.95	174.34
AlO	+	H	⇌ <sub>t</sub>	Al	+	OH	1.57E+16	-0.55	72.60
AlO <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H(1)			4.07E+16	-1.92	15.04
AlO	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H(1)			4.70E+18	-2.08	0.00
AlO <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	OH	3.93E+16	-0.80	3.54
AlO <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub> H(3)			5.25E+15	-1.79	144.74
AlOH(1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub> H(3)			2.97E+24	-3.84	7.99
AlO	+	OH	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub> H(3)			6.01E+15	-1.68	70.64
AlO <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlOH(1)	+	O	9.97E+16	-0.68	2.38
AlO <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlO	+	OH	3.48E+13	0.27	0.00
AlOH(1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	AlO	+	OH	1.49E+16	-0.46	53.61
AlO <sub>3</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>3</sub> H(1)			3.99E+13	-1.46	16.59
AlO <sub>2</sub>	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>3</sub> H(1)			4.08E+20	-2.57	0.00
AlO <sub>3</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub>	+	OH	7.97E+10	0.74	-4.45
AlO <sub>3</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>3</sub> H(3)			4.70E+02	0.75	233.52
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>3</sub> H(3)			3.30E+27	-4.79	14.56
AlOH(1)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>3</sub> H(3)			1.14E+21	-3.14	41.67
AlO <sub>2</sub>	+	OH	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>3</sub> H(3)			3.60E+13	-1.43	66.70
AlO <sub>3</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub> H(1)	+	O	5.12E+10	0.61	-1.96
AlO <sub>3</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlOH(1)	+	O <sub>2</sub>	2.05E+12	0.56	-1.85
AlO <sub>3</sub>	+	H	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub>	+	OH	1.20E+08	1.08	-2.89
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	AlOH(1)	+	O <sub>2</sub>	6.02E+12	0.33	3.60
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	O	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub>	+	OH	7.11E+17	-0.94	100.72
AlOH(1)	+	O <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	AlO <sub>2</sub>	+	OH	2.00E+16	-0.88	166.09
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> OH			2.55E+26	-4.38	8.68
Al <sub>2</sub> (3)	+	OH	⇌	Al <sub>2</sub> OH			1.00E+22	-3.91	778.81
Al	+	AlOH(1)	⇌	Al <sub>2</sub> OH			2.17E+28	-5.61	15.51

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 1)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> (3)	+	OH	1.57E+21	-1.52	502.93
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H	⇌	Al	+	AlOH(1)	6.65E+14	-0.21	82.94
Al <sub>2</sub> (3)	+	OH	⇌	Al	+	AlOH(1)	8.33E+14	0.00	-1.69
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H			2.80E+25	-3.40	14.04
Al <sub>2</sub> OH	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H			1.05E-06	3.49	276.95
Al <sub>2</sub> O(1)	+	OH	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H			4.03E+27	-4.46	13.52
Al	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H			9.78E+18	-2.55	18.29
AlO	+	AlOH(1)	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H			4.80E+25	-4.28	13.20
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> OH	+	O	4.65E+18	-0.79	346.59
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> O(1)	+	OH	6.10E+23	-2.34	70.26
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H	⇌	Al	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	5.86E+18	-0.96	141.72
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H	⇌	AlO	+	AlOH(1)	1.11E+23	-2.15	80.00
Al <sub>2</sub> OH	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O(1)	+	OH	2.71E+14	-0.29	2.86
Al <sub>2</sub> OH	+	O	⇌	Al	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	3.07E+11	0.46	0.00
Al <sub>2</sub> OH	+	O	⇌	AlO	+	AlOH(1)	1.35E+14	-0.17	2.56
Al <sub>2</sub> O(1)	+	OH	⇌	Al	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	3.09E+12	0.36	78.57
Al <sub>2</sub> O(1)	+	OH	⇌	AlO	+	AlOH(1)	1.63E+15	-0.39	20.95
Al	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	⇌	AlO	+	AlOH(1)	4.33E+12	0.56	-0.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H			3.57E+13	-4.31	62.99
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H			2.77E+35	-9.98	222.88
Al <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H			2.23E+30	-8.10	356.83
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	OH	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H			9.69E-01	0.00	-5.52
AlO	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H			1.32E+18	-5.25	89.19
AlO <sub>2</sub>	+	AlOH(1)	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H			4.48E+24	-7.25	123.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	3.05E+13	-0.25	68.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	3.68E+28	-4.31	161.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	H	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	OH	3.39E+14	-0.26	2.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	H	⇌	AlO	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	1.48E+17	-0.97	22.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	H	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlOH(1)	1.71E+18	-1.21	37.30
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	8.45E+19	-1.74	91.47
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	OH	3.32E+14	-0.26	1.94

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 2)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	⇌	AlO	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	1.49E+13	0.10	2.38
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlOH(1)	8.10E+12	0.20	6.69
Al <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	OH	7.06E+17	-1.59	4.24
Al <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	2.20E+17	-1.47	4.55
Al <sub>2</sub> OH	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlOH(1)	1.24E+16	-1.11	3.06
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	OH	⇌	AlO	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	3.04E+21	-1.73	35.02
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	OH	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlOH(1)	8.84E+21	-1.80	51.71
AlO	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlOH(1)	1.49E+20	-1.71	31.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H			2.44E+32	-9.76	92.45
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H			1.85E+23	-7.70	63.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	OH	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H			3.66E+24	-7.80	65.52
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H			1.90E+25	-7.94	141.23
AlO <sub>3</sub>	+	AlOH(1)	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H			6.49E+27	-7.75	296.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	5.13E+28	-4.01	68.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	O	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	OH	2.09E+23	-2.68	64.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	O	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	4.45E+29	-4.35	126.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	O	⇌	AlO <sub>3</sub>	+	AlOH(1)	4.80E+26	-3.51	221.31
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	OH	4.93E+12	-0.11	16.01
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	3.90E+17	-1.44	63.10
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>3</sub>	+	AlOH(1)	1.36E+15	-0.82	153.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	OH	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	2.78E+15	-0.35	60.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	OH	⇌	AlO <sub>3</sub>	+	AlOH(1)	3.88E+15	-0.38	155.64
AlO <sub>2</sub>	+	AlO <sub>2</sub> H(1)	⇌	AlO <sub>3</sub>	+	AlOH(1)	3.57E+07	1.61	94.95
AlOH(1)	+	H	⇌	AlOH <sub>2</sub>			1.82E+23	-3.85	6.13
AlO	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlOH <sub>2</sub>			1.04E-05	2.82	155.43
Al	+	H <sub>2</sub> O	⇌	AlOH <sub>2</sub>			4.80E+07	0.00	134.63
AlOH(1)	+	H	⇌	AlO	+	H <sub>2</sub>	2.96E+08	1.44	81.75
AlOH(1)	+	H	⇌	Al	+	H <sub>2</sub> O	2.89E+09	1.12	67.54
AlO	+	H <sub>2</sub>	⇌	Al	+	H <sub>2</sub> O	3.41E+00	2.99	52.68
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H	⇌	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			1.77E+27	-4.54	11.41
AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			2.81E+00	1.70	98.61

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 3)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
AlOH <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			3.46E-03	2.64	393.96
AlOH(1)	+	OH	⇌	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			8.99E+27	-4.89	13.61
AlO	+	H <sub>2</sub> O	⇌	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>			8.21E+15	-2.03	47.27
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	1.70E+05	2.16	112.55
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H	⇌	AlOH <sub>2</sub>	+	O	6.87E+12	0.47	286.74
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H	⇌	AlOH(1)	+	OH	5.02E+13	0.12	7.13
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H	⇌	AlO	+	H <sub>2</sub> O	7.22E+04	2.37	25.14
AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlOH <sub>2</sub>	+	O	5.57E+08	1.30	202.51
AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlOH(1)	+	OH	2.67E+08	1.43	32.61
AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlO	+	H <sub>2</sub> O	5.97E+02	2.82	29.90
AlOH <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlOH(1)	+	OH	8.74E+12	0.23	0.00
AlOH <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlO	+	H <sub>2</sub> O	2.65E+10	0.79	-1.43
AlOH(1)	+	OH	⇌	AlO	+	H <sub>2</sub> O	6.52E+04	2.11	23.32
AlO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>			8.81E+07	-0.79	48.21
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>			6.84E+23	-4.54	19.01
AlOH <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>			3.83E+19	-3.80	59.85
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	OH	⇌	AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>			6.27E+20	-2.48	0.00
AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>			4.77E+31	-5.44	18.55
AlO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	6.07E-01	3.26	18.12
AlO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlOH <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	2.33E+01	3.15	34.94
AlO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub> H(1)	+	OH	1.66E+06	1.95	20.26
AlO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	8.92E+06	1.36	21.70
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlOH <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	1.54E+11	0.00	116.74
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlO <sub>2</sub> H(1)	+	OH	3.56E+13	0.00	0.88
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	O	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	2.85E+16	-1.16	4.62
AlOH <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub> H(1)	+	OH	1.02E+14	-0.32	0.00
AlOH <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	4.87E+13	-0.60	0.00
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	OH	⇌	AlO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	5.07E+18	-1.27	40.61
Al <sub>2</sub> OH	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (1)			8.94E+28	-5.15	15.53
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (1)			6.33E+10	0.00	186.13
Al	+	AlOH <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (1)			5.32E+11	-1.13	48.96

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 4)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al <sub>2</sub> OH	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub>	6.14E+15	-0.66	6.72
Al <sub>2</sub> OH	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlOH <sub>2</sub>	2.54E+13	-0.16	88.44
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlOH <sub>2</sub>	1.31E+17	-0.62	387.31
Al <sub>2</sub> OH	+	H	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (3)			5.76E+34	-7.01	20.46
Al <sub>2</sub> (3)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (3)			1.44E+11	-1.58	77.03
Al	+	AlOH <sub>2</sub>	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (3)			1.40E+36	-7.71	19.15
Al <sub>2</sub> OH	+	H	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>2</sub> (3)	+	H <sub>2</sub> O	2.98E+09	1.17	154.41
Al <sub>2</sub> OH	+	H	⇌ <sub>t</sub>	Al	+	AlOH <sub>2</sub>	9.19E+16	-0.93	89.91
Al <sub>2</sub> (3)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>t</sub>	Al	+	AlOH <sub>2</sub>	1.25E+05	2.32	4.69
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			5.41E+33	-6.68	20.77
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			1.85E+33	-5.54	161.12
Al <sub>2</sub> OH	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			6.73E-01	1.44	156.23
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			3.55E-03	3.25	0.00
Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			1.22E+14	-2.26	29.54
AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			3.50E-01	1.61	188.95
AlOH(1)	+	AlOH(1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)			5.51E+08	-0.22	-20.73
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	1.27E+18	-1.39	16.20
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> OH	+	OH	1.40E+20	-2.10	198.90
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	1.37E+14	-0.34	6.46
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.49E+12	0.00	95.92
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	6.00E+18	-1.68	213.24
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	AlOH(1)	2.29E+15	-0.46	6.74
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> OH	+	OH	2.75E+20	-1.56	357.71
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	2.47E+15	0.00	149.22
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.48E+14	0.00	254.64
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	1.36E+15	0.00	364.89
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	AlOH(1)	1.72E+16	0.00	148.82
Al <sub>2</sub> OH	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	5.97E+14	-0.98	4.07
Al <sub>2</sub> OH	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.40E+06	1.02	0.00
Al <sub>2</sub> OH	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	1.45E+00	2.53	16.66
Al <sub>2</sub> OH	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	AlOH(1)	4.64E+15	-1.00	4.12

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 5)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>s</sub>	Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.97E+13	0.00	258.00
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	1.60E+13	0.00	371.14
Al <sub>2</sub> O(1)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	AlOH(1)	7.42E+03	2.62	22.13
Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	1.30E+11	0.00	120.38
Al	+	AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	AlOH(1)	2.18E+15	-0.49	2.13
AlO	+	AlOH <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	AlOH(1)	1.36E+12	0.13	0.00
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (1)			1.94E+29	-5.63	14.63
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (1)			1.35E+26	-4.17	48.97
AlOH <sub>2</sub>	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (1)			1.71E+01	1.25	220.82
AlOH(1)	+	H <sub>2</sub> O	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (1)			6.27E+24	-4.04	124.78
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H <sub>2</sub>	1.13E+15	-0.44	2.02
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlOH <sub>2</sub>	+	OH	7.01E+16	-0.93	190.06
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	H	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	H <sub>2</sub> O	1.30E+13	0.23	1.29
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlOH <sub>2</sub>	+	OH	4.63E+16	-0.70	304.38
AlO <sub>2</sub> H(1)	+	H <sub>2</sub>	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	H <sub>2</sub> O	1.08E+11	0.86	62.29
AlOH <sub>2</sub>	+	OH	⇌ <sub>s</sub>	AlOH(1)	+	H <sub>2</sub> O	8.10E+13	-0.22	1.63
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H	6.4E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H	6.4E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H	6.4E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H	6.4E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H	6.7E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H	6.7E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H	6.5E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H	6.5E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H	6.8E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H	6.8E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H	6.7E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H	6.7E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	OH	6.4E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	OH	6.4E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	OH	6.2E+12	0.5	0.0

Table 6-4-1 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における素反応経路と反応速度定数一覧(@1 bar)(続き 6)

生成物			⇌	反応物			反応速度定数(→)		
							A	b	Ea [kJ/mol]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	OH	6.2E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	OH	6.5E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	OH	6.5E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	OH	6.3E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	OH	6.3E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	1.4E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (3)	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H <sub>2</sub>	1.3E+13	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	6.6E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H <sub>2</sub>	6.6E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H <sub>2</sub>	3.3E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H <sub>2</sub>	3.3E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌ <sub>s</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H <sub>2</sub> O	6.2E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	⇌ <sub>t</sub>	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (3)	+	H <sub>2</sub> O	6.2E+12	0.5	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	+	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)	⇌	Al <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (1)	+	H <sub>2</sub> , H	1.3E+13	0.5	0.0

- (1) 反応エネルギーの観点から、Fig. 6-2-2-1・Fig. 6-2-3-1・Fig. 6-2-8-1・Fig. 6-2-13-1にあるように AlOH は H・H<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O・O・O<sub>2</sub> 雰囲気下で安定であること
- (2) 6-2-15 で述べたように、AlOH と OH との反応が AlOH の存在量を変化させないこと
- (3) Al + H<sub>2</sub>O → AlOH + H の反応速度が早く、Al + AlOH → Al<sub>2</sub>O + H が起こるまでに Al が枯渇すること
- (4) AlOH + AlOH → Al<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O は 800 K 以上では反応速度定数の大小が逆転し進行しないこと

同様にガス条件 Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0 : 3 についての反応生成物組成の比較を Fig. 6-4-1-2 に示す。1700 K より高温では平衡計算結果と反応計算結果とがおおよそ一致していることがわかる。一方 1700 K より低温では AlOH・AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が残留し、Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> が生成しない反応計算結果となることがわかる。AlOH が残留するのは O<sub>2</sub> が当量存在している場合と同じ原因であると考えられ、AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub> は AlOH + H<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> は AlOH + AlOH の結果生じていると考えられるため不自然な挙動ではない。しかしながらアルミニウム燃焼の最終生成物としては酸化アルミニウムのみが報告されて<sup>[6,9,11,15,45,65,80]</sup>いることから、H<sub>2</sub>O 雰囲気下にて AlOH および AlO<sub>2</sub>H<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> から Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> へ到達する 1700 K より低温で有効となる未考察の反応経路が存在する可能性は否定できない。以上より、構築した詳細化学反応モデルは H<sub>2</sub>O しか存在しない条件下でも 1700 K 以上であれば妥当な挙動を示すと

評価することができる。一方で、 $\text{H}_2\text{O}$  しか存在しない条件下での 1700 K 以下の反応挙動については改善の余地があると評価することができる。改善方法としては本研究で考慮しなかった大分子( $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_6$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{H}_4$  など)が関与する反応経路の追加、もしくは第三体効果(ここでは特に  $\text{H}_2\text{O}$ )の適切な取り込みが考えられる。

#### 6-4-2 酸化アルミニウム生成時間

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$  および  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0 : 3$  についての、反応温度ごとの  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成量の時間変化を Fig. 6-4-2-1 に示す。x 軸に反応温度[K]を、y 軸に反応時間[ms]を、z 軸に  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変換した Al の割合[atm%]をとっている。

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合、反応温度 2373 K 付近を境により高温での挙動とより低温での挙動とに分けて考えることができる。反応温度 2373 K 以上の場合、ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合と比べ  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が大幅に遅くなっていることがわかる。これは 6-4-1 で記載したとおり反応性に乏しい  $\text{AlOH}$  の生成が原因と考えられ、不自然な挙動ではない。一方、反応温度 2373 K 以下の場合、ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合とほぼ同じ挙動を示すことがわかる。そのためこの場合  $\text{H}_2\text{O}$  は不活性ガスのように扱うことができると推測される。これは不自然な挙動ではない。以上より構築した詳細化学反応モデルは  $\text{O}_2$  が当量存在していれば  $\text{H}_2\text{O}$  が多量に存在していてもその影響を取り込んだ上で妥当な挙動を示すと評価することができる。

ガス条件  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0 : 3$  の場合についても、反応温度 2073 K 付近を境により高温での挙動とより低温での挙動とに分けて考えることができる。 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が最も早いのがこの反応温度 2073 K 付近であるが、ほとんどの Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化し尽くすまでに 10 ms 程の反応時間が必要であった。この  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度はアルミニウム粒子燃焼実験結果<sup>[8,47,48]</sup>と比べ遅いように思われるが、アルミニウム粒子燃焼速度が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度に相当するののかそれとも Al 消費速度のような他の指標に相当するのかはそれほど明確でないため、非現実的であると断じるまでには至らないと考えている。反応温度 2073 K 以上の場合、反応温度が高くなるにつれて  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が遅くなっていくことがわかる。これは 6-4-1 で記載したとおり、 $\text{AlOH}$  の残留が原因と考えられ不自然な挙動ではない。一方、反応温度 2073 K 以下の場合、反応温度が低くなるにつれて  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成速度が遅くなっていくことがわかる。これも 6-4-1 で記載したとおり、 $\text{AlOH}$  もしくは  $\text{AlOH} + \text{H}_2\text{O}$  により生成する  $\text{AlO}_2\text{H}_3$  および  $\text{AlOH} + \text{AlOH}$  により生成する  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2$  が残留することが原因と考えられ不自然な挙動ではない。しかしながらアルミニウム燃焼の最終生成物としては酸化アルミニウムのみが報告されて<sup>[6-9,11,15,45,65,80]</sup>いることから、やはり 6-4-1 で記載したとおり  $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気下にて  $\text{AlOH}$  および  $\text{AlO}_2\text{H}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2$  から  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ到達する 2073 K より低温で有効となる未考察の反応経路が存在する可能性は否定できない。以上より、構築した詳細化学反応モデルは  $\text{H}_2\text{O}$  しか存在しない条件下でも 2073 K 以上であれば妥当な挙動を示すと評価することができる。一方で、 $\text{H}_2\text{O}$  しか存在しない条件下での 2073 K 以下の反

応挙動については改善の余地があると評価することができる。改善方法としては、6-4-1に記載したとおり、本研究で考慮しなかった大分子( $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_6$ 、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{H}_4$  など)が関与する反応経路の追加、もしくは第三体効果(ここでは特に  $\text{H}_2\text{O}$ )の適切な取り込みが考えられる。

### 6-4-3 反応経路分析

定温反応における反応物組成の時間変化の一例を Fig. 6-4-3-1、Fig. 6-4-3-2 に示す。x 軸に反応時間[ms]を、y 軸に mol 分率[-]をとっている。反応温度はアルミニウム粒子燃焼の代表温度として 2000 K、2500 K、3000 K とした。このデータと同反応温度における各素反応の ROP をもとに構築した反応経路を Fig. 6-4-3-3、Fig. 6-4-3-4 に示す。得られた反応経路は、6-2-15 にて反応ダイアグラムの考察から組み立てた反応経路とおおむね同等であったため妥当な結果であると考えられる。

## 6-5 結論

本章でおこなったこと・判明したことは以下の通りである。

- ・ CBS-QB3 法を用いて安定構造・Adduct・TS の原子配置と熱力学データを算出した。また文献値・実験値と比較した結果 CBS-QB3 法の計算精度の範囲内で良く一致していた。
- ・ 各中間体を生成しうる反応ダイアグラムを、安定構造・Adduct・TS についての CBS-QB3 計算結果と結合/解離過程のポテンシャルエネルギーカーブについての B3LYP/6-311G(d,p) 計算結果(もしくは  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p) 計算結果もしくは M06-2X/6-311G(d,p) 計算結果)とに基づいて構築した。また反応エネルギーの観点から、構築した反応ダイアグラムをもとにして Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化する反応経路を推定した。
- ・ 構築した反応ダイアグラムへ反応速度理論を適用して各素反応の反応速度定数を算出した。得られた反応速度定数のうち実験値のある  $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Products}$  については比較をおこない CBS-QB3 法の計算精度内で良く一致していることを確認した。
- ・ 算出した反応速度定数を修正 Arrhenius 式へフィッティングし、分子の熱力学データとともに Chemkin 形式へまとめた。
- ・ 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 0$ )について、平衡計算・反応計算(反応時間 1 s)を用いて Al 燃焼生成物組成を算出した。 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合、もしくは  $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0 : 3$  かつ 1700 K より高温の場合、 $\text{AlOH}$  が余分に残留しているものの、平衡計算結果と反応計算結果とがおおよそ一致しているため、本詳細化学反応モデルは妥当な挙動を示すと評価することができた。一

方で、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0 : 3$  かつ 1700 K より低温の場合は  $\text{AlOH}$  などが関与する未考察の反応経路が存在する可能性を否定できず、改善の余地があると評価することができた。

- 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 0$ )について、 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成時間を算出した。 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$  の場合、2373 K より高温では  $\text{AlOH}$  を生成して  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成を阻害するが 2373 K より低温では不活性ガスのように振る舞うという妥当な挙動を示すと評価することができた。一方で、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0 : 3$  の場合、2073 K より高温では  $\text{AlOH}$  を生成して  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成を阻害するが 2073 K より低温では  $\text{AlOH}$  やより大きい分子が残留することで  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成しなくなる挙動を示した。考察の結果、2073 K より高温の反応挙動は妥当であるが 2073 K より低温の反応挙動には改善の余地があるかもしれないと評価することができた。
- 2通りのガス条件( $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.75 : 2.25$ 、 $\text{Al} : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3 : 0$ )について、反応中に表れる生成物の多寡と各素反応の ROP から Al が  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へと変化していく反応経路を推定した。得られた反応経路は反応エネルギーの観点から推定した反応経路とおおむね同等であったため妥当な結果であると考えられた。

H	$D_{\infty h}$ 2-A1G -0.4998	H <sub>2</sub>	$D_{\infty h}$ 1-SGG -1.1661	OH	$C_{\infty v}$ 2-? -75.6497	H <sub>2</sub> O	$C_{2v}$ 1-A1 -76.3375	
AlOH(1)	1	AlOH(3)	1	2	Adduct1			
	 $C_{\infty v}$ 1-SG -317.7894		 $C_s$ 3-A'	 $C_s$ 3-A'	 $C_s$ 3-A'	 $C_s$ 3-A'		
AlO <sub>2</sub> H(1)	1	AlO <sub>2</sub> H(3)	1	2	3			
	 $C_s$ 1-A'		 $C_s$ 3-A'	 $C_s$ 3-A'	 $C_{2v}$ 3-B2			
AlO <sub>3</sub> H(1)	1	2	AlO <sub>3</sub> H(3)	1	2	Adduct1		
	 $C_s$ 1-A'	 $C_1$ 1-A		 $C_s$ 3-A''	 $C_s$ 3-A''	 $C_s$ 3-A''	 $C_s$ 3-A''	
Al <sub>2</sub> OH	1	2	3	Adduct2				
	 $C_s$ 2-A'	 $C_{2v}$ 2-A1	 $C_s$ 2-A'	 $C_s$ 3-A''	 $C_s$ 3-A''			
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	1	2	3	4	5			
	 $C_{2v}$ 2-A1	 $C_s$ 2-A'	 $C_s$ 2-A'	 $C_{2v}$ 2-B2	 $C_s$ 2-A'			

Fig. 6-1-1  
Al/H<sub>2</sub>O 反応系における安定分子構造-1

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H	1	2	3	4
	5	6	7	8
	9	10	11	12

Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H	1	2	3	4
	5	6	7	8

AlOH <sub>2</sub>	1	2	Adduct1	Adduct2	Adduct3

Fig. 6-1-1  
Al/H<sub>2</sub>O 反応系における安定分子構造-2

	1	2	3	4	5	Adduct1
AlO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>						
	C <sub>2v</sub> 2-A1 -393.5633	C <sub>s</sub> 2-A' -393.5633	C <sub>s</sub> 2-A' -393.5037	C <sub>s</sub> 2-A' -393.5049	C <sub>1</sub> 2-A -393.4701	C <sub>2v</sub> 2-A2 -393.4072

	1	2	3	4	5
AlO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>					
	C <sub>s</sub> 2-A' -468.7241	C <sub>2v</sub> 2-B2 -468.7229	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.6210	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.6205	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.6148
	6	7	Adduct1	Adduct2	
	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.5959	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.5916	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.5964	C <sub>s</sub> 2-A'' -468.5195	

	1	2	3
Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (1)			
	C <sub>2v</sub> 1-A1 -560.4381	C <sub>2v</sub> 1-A1 -560.3759	C <sub>s</sub> 1-A' -560.3559
	4	5	Adduct1
	C <sub>s</sub> 1-A' -560.3430	C <sub>s</sub> 1-A' -560.3409	C <sub>2v</sub> 1-A1 -560.4170

Fig. 6-1-1  
Al/H<sub>2</sub>O 反応系における安定分子構造-3

Al <sub>2</sub> OH <sub>2</sub> (3)	1	2	3	
	C <sub>2</sub> 3-B -560.3554	C <sub>s</sub> 3-A'' -560.3164	C <sub>s</sub> 3-A'' -560.3161	
	4	5	Adduct1	
C <sub>1</sub> 3-A -560.3161	C <sub>1</sub> 3-A -560.3127	C <sub>s</sub> 3-A'' -560.2580		
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (1)	1	2	3	
	C <sub>s</sub> 1-A' -635.6632	C <sub>s</sub> 1-A' -635.6627	D <sub>2h</sub> 1-AG -635.6194	
	Adduct1	Adduct2	Adduct3	Adduct4
C <sub>1</sub> 1-A -635.5928	C <sub>s</sub> 1-A' -635.5872	C <sub>s</sub> 1-A' -635.5745	C <sub>2v</sub> 1-? -635.5878	
AlO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (1)	1	2	Adduct1	
	C <sub>s</sub> 1-A' -394.1992	C <sub>2v</sub> 1-A1 -394.1976	C <sub>1</sub> 1-A -394.1327	
	Adduct2	Adduct3	Adduct4	
C <sub>s</sub> 1-A' -394.1311	C <sub>s</sub> 1-A' -394.1057	C <sub>s</sub> 1-A' -394.1062		

Fig. 6-1-1  
Al/H<sub>2</sub>O 反応系における安定分子構造-4

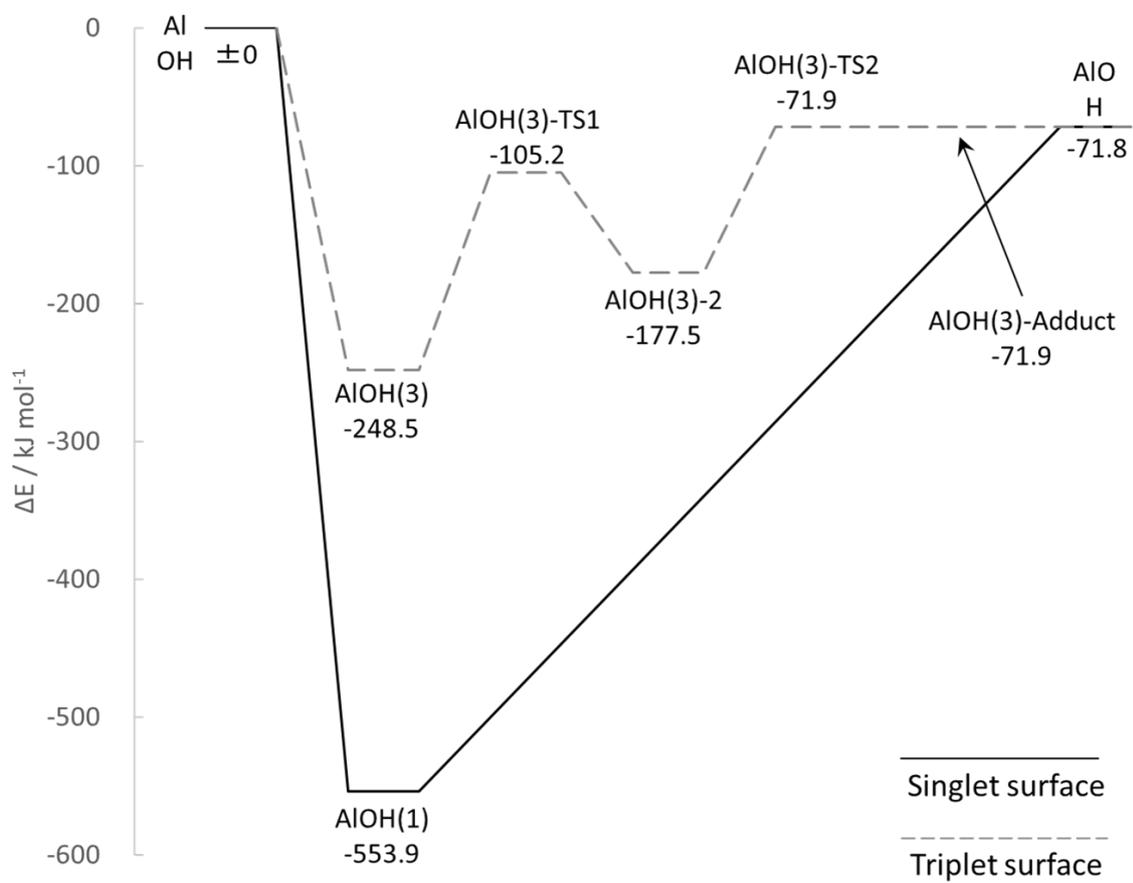


Fig. 6-2-1-1  
 AIOH 系の反応ダイアグラム

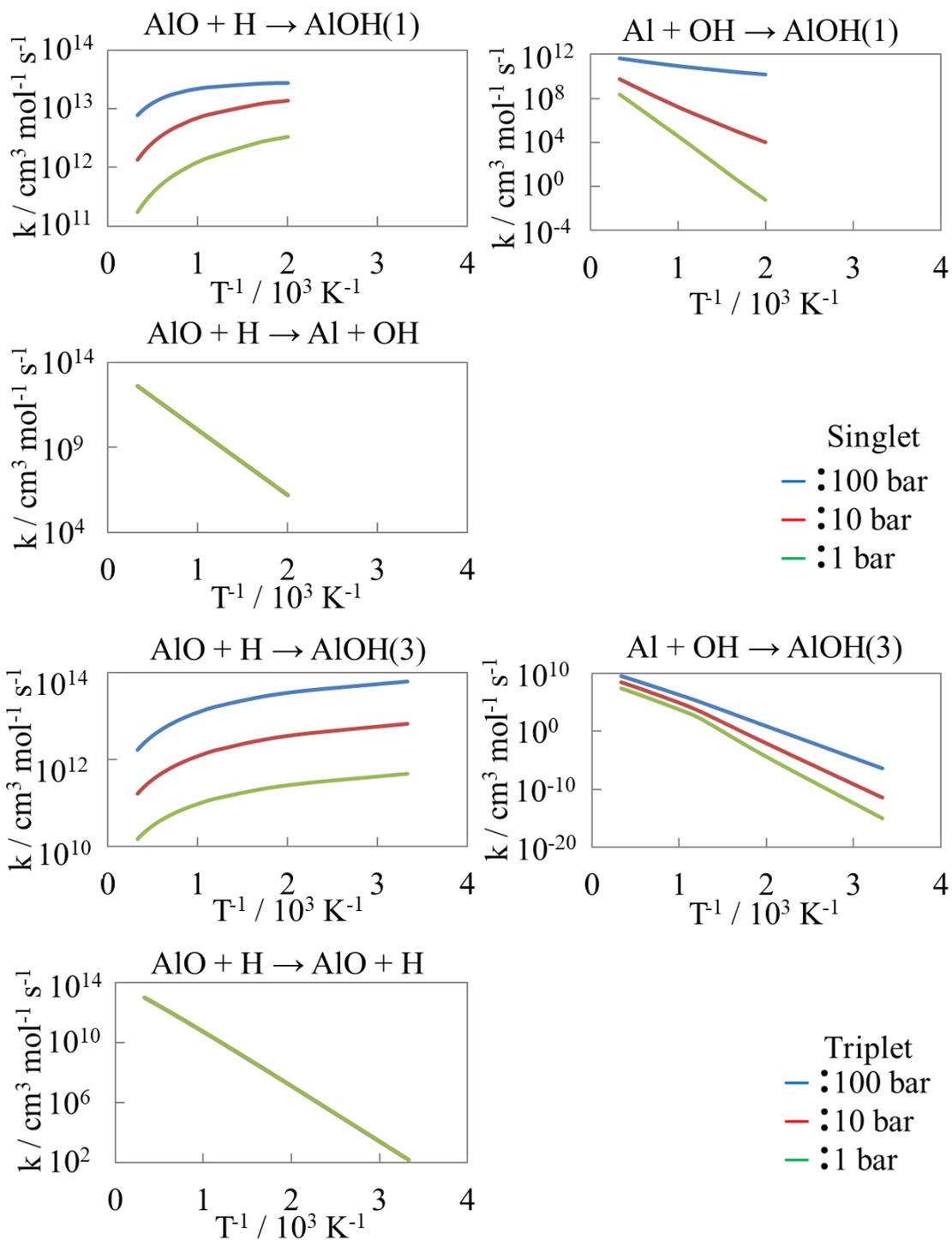


Fig. 6-2-1-2  
AlOH 系の反応速度定数

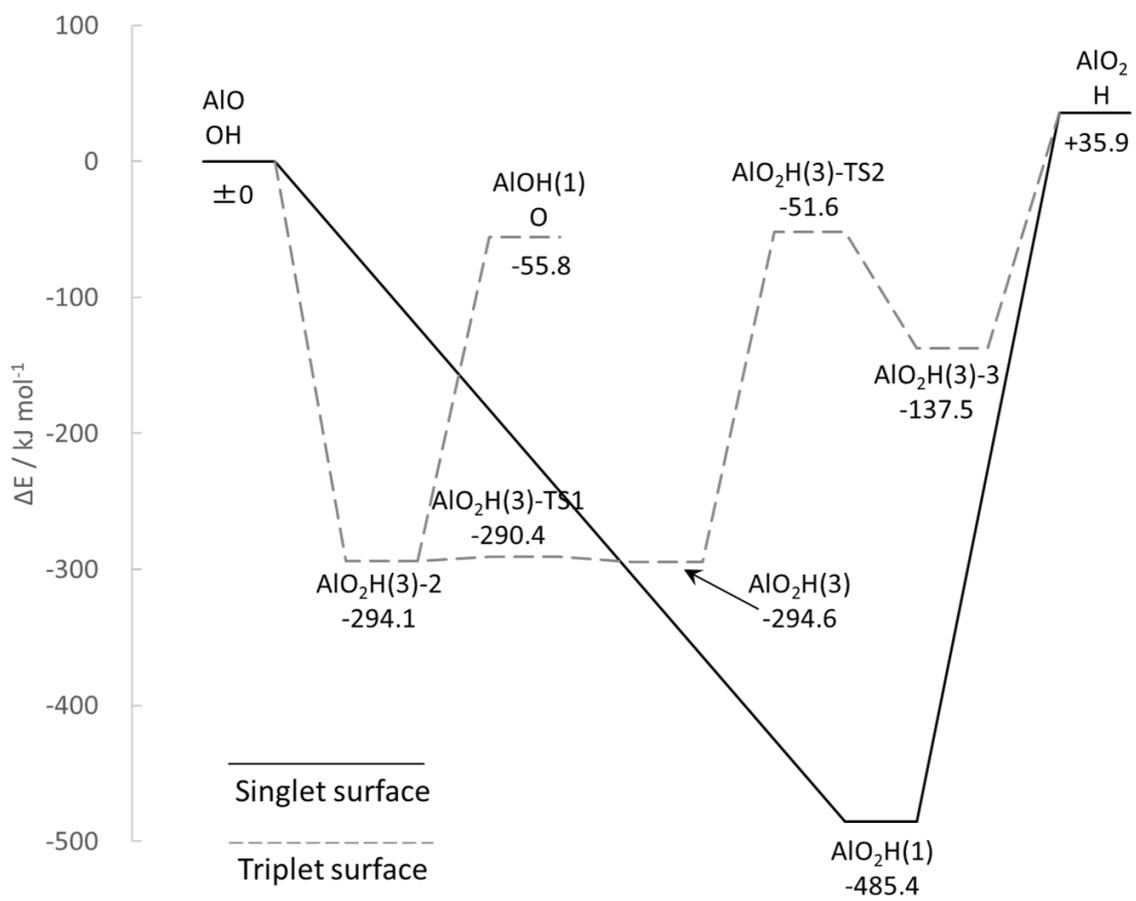
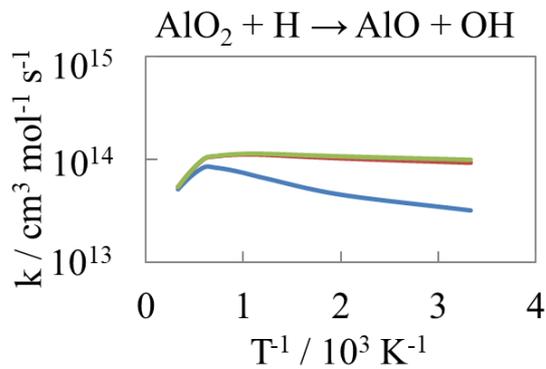
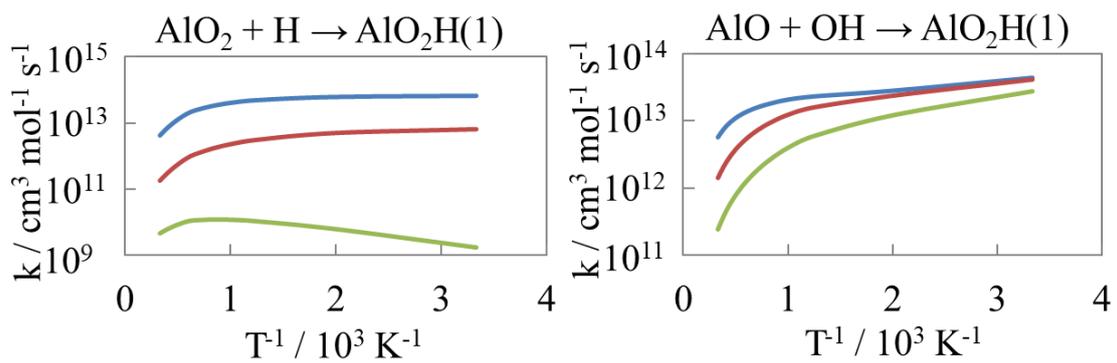


Fig. 6-2-2-1  
 $\text{AlO}_2\text{H}$  系の反応ダイアグラム



Singlet  
 — : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

Fig. 6-2-2-2  
 $\text{AlO}_2\text{H}$  系の反応速度定数-1

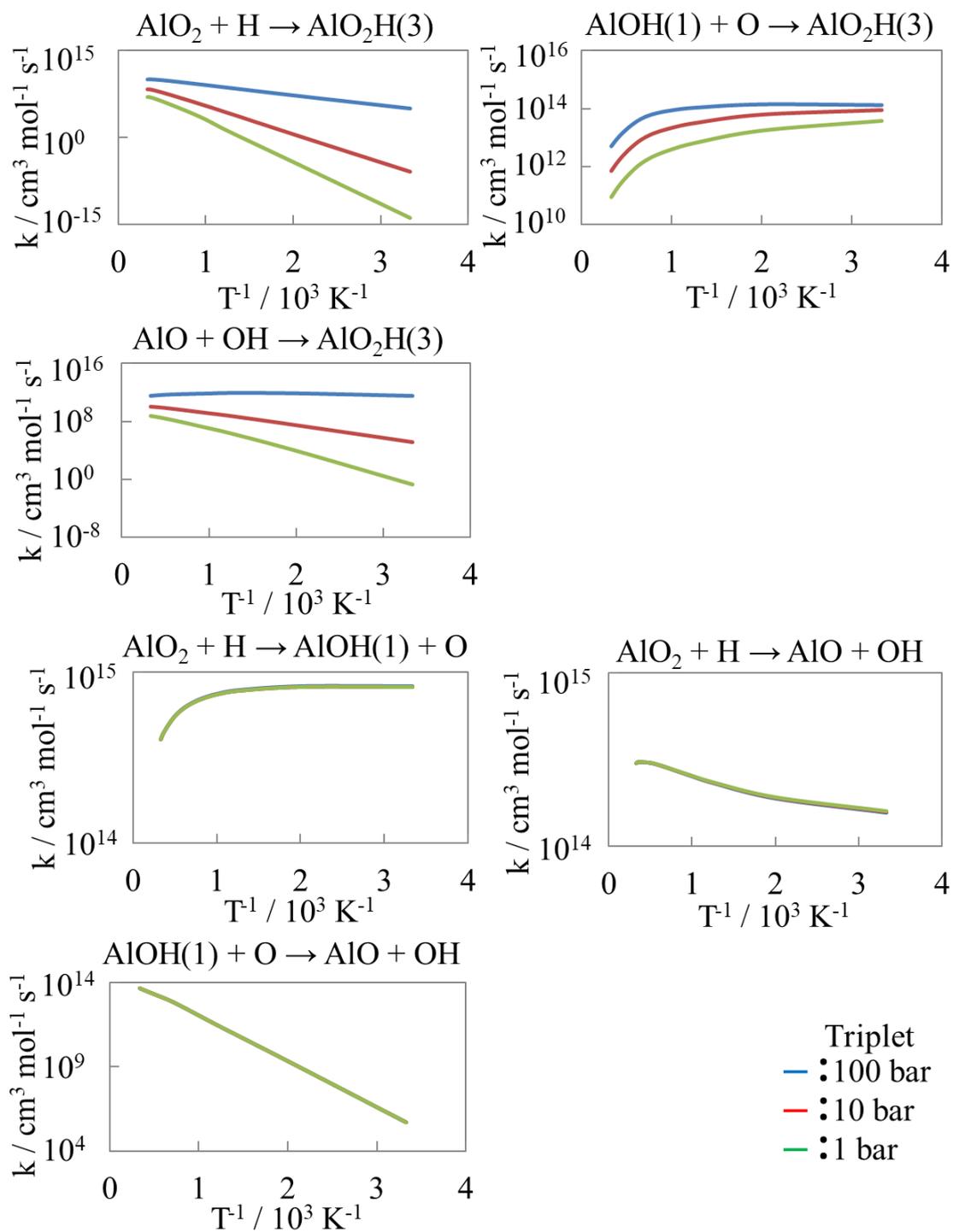


Fig. 6-2-2-2  
 AlO<sub>2</sub>H 系の反応速度定数-2

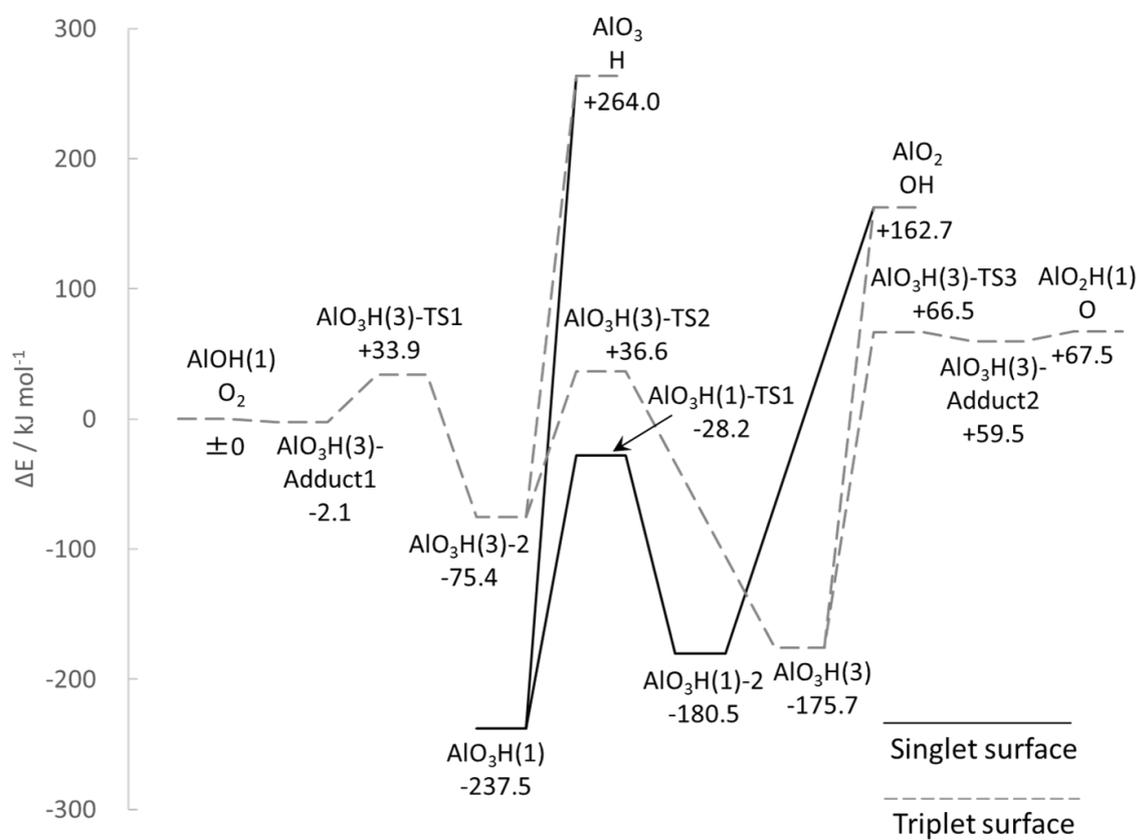


Fig. 6-2-3-1  
 $\text{AlO}_3\text{H}$  系の反応ダイアグラム

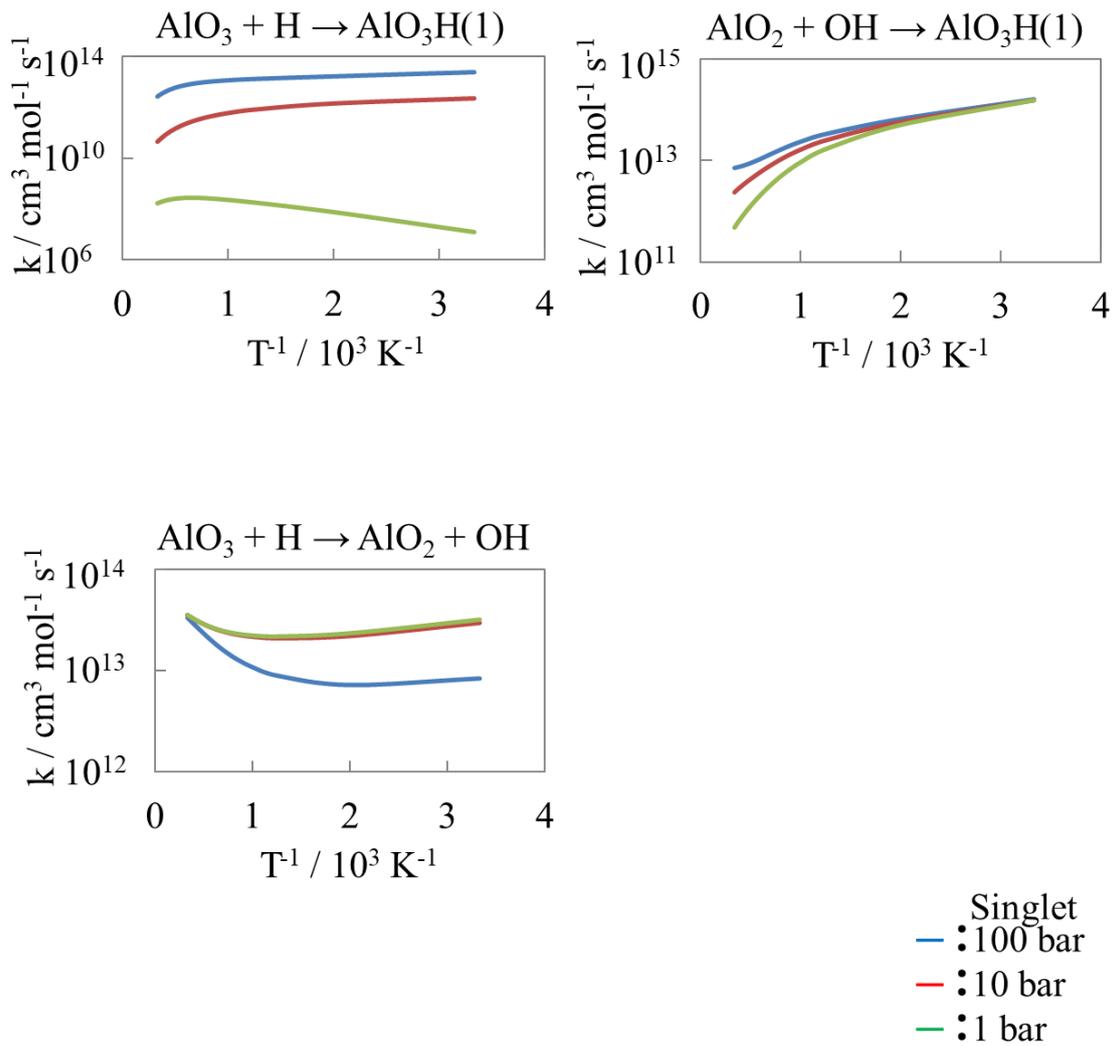


Fig. 6-2-3-2  
 AlO<sub>3</sub>H 系の反応速度定数-1

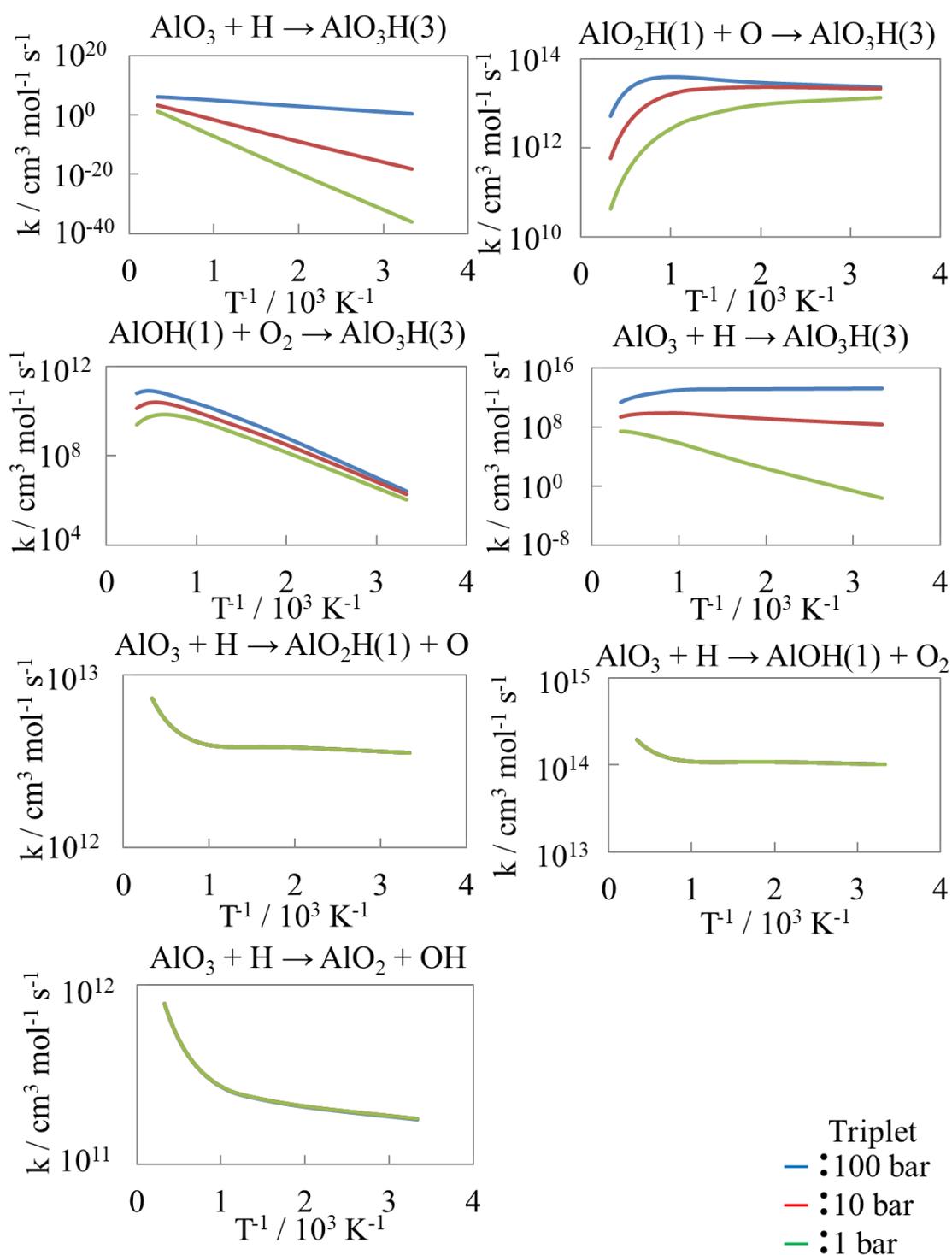


Fig. 6-2-3-2  
 AlO<sub>3</sub>H 系の反応速度定数-2

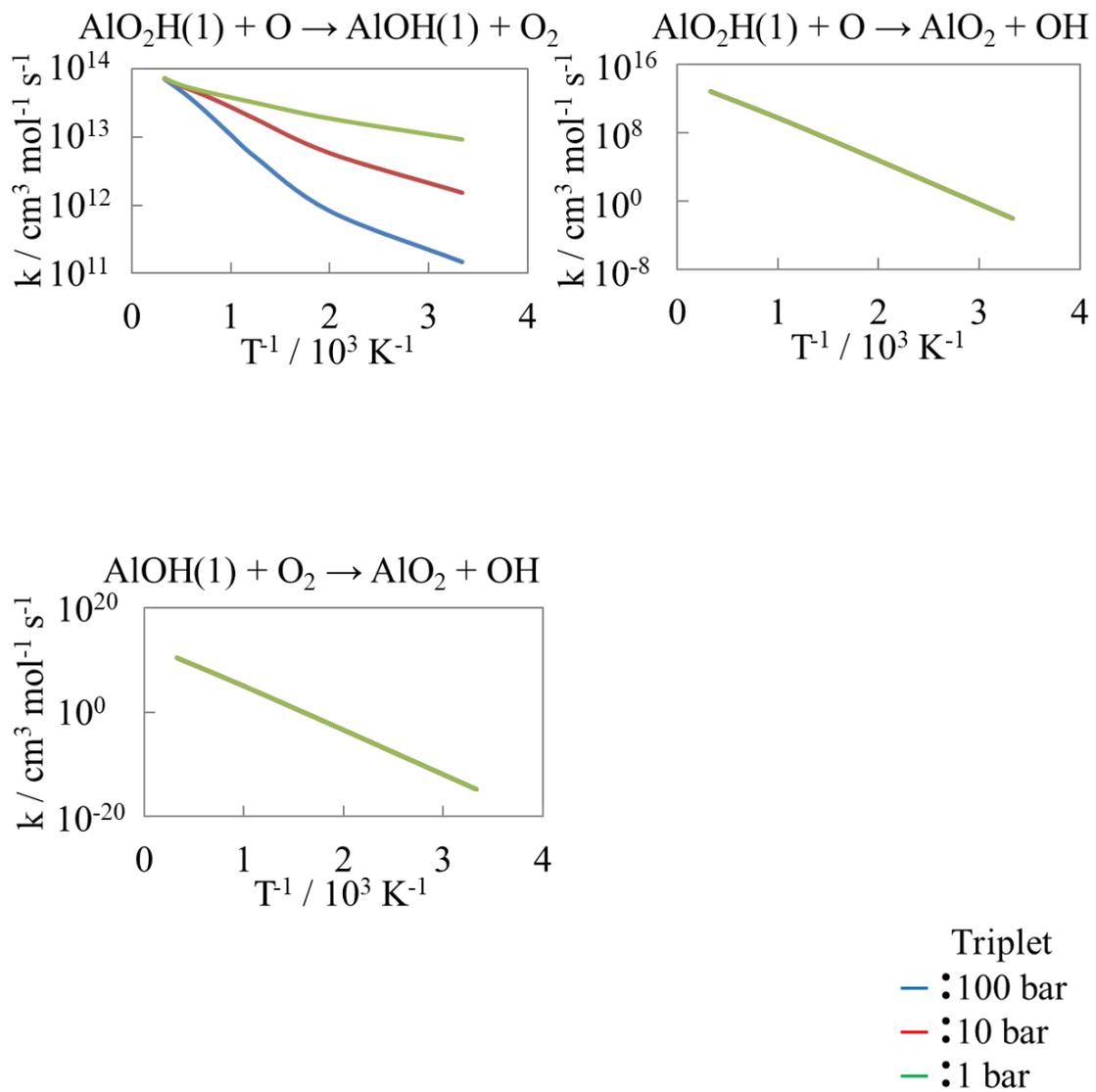


Fig. 6-2-3-2  
 $\text{AlO}_3\text{H}$  系の反応速度定数-3

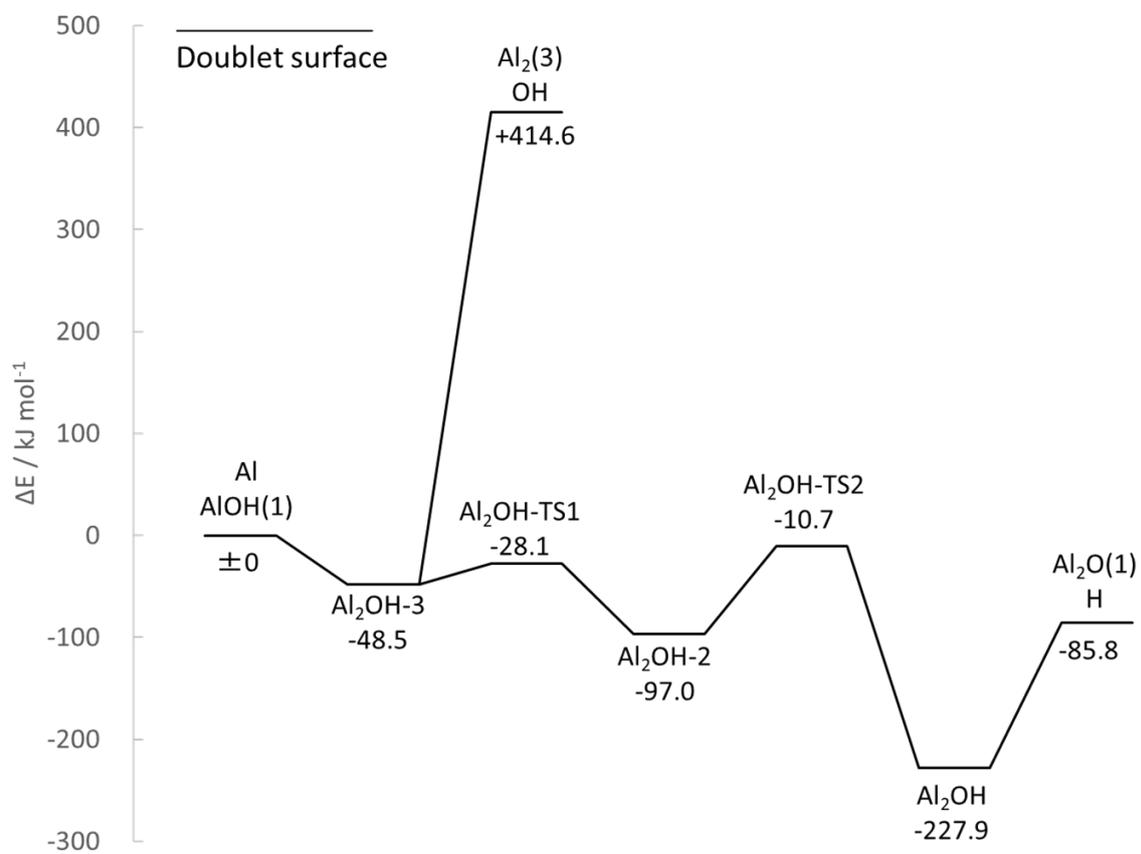


Fig. 6-2-4-1  
 $\text{Al}_2\text{OH}$  系の反応ダイアグラム

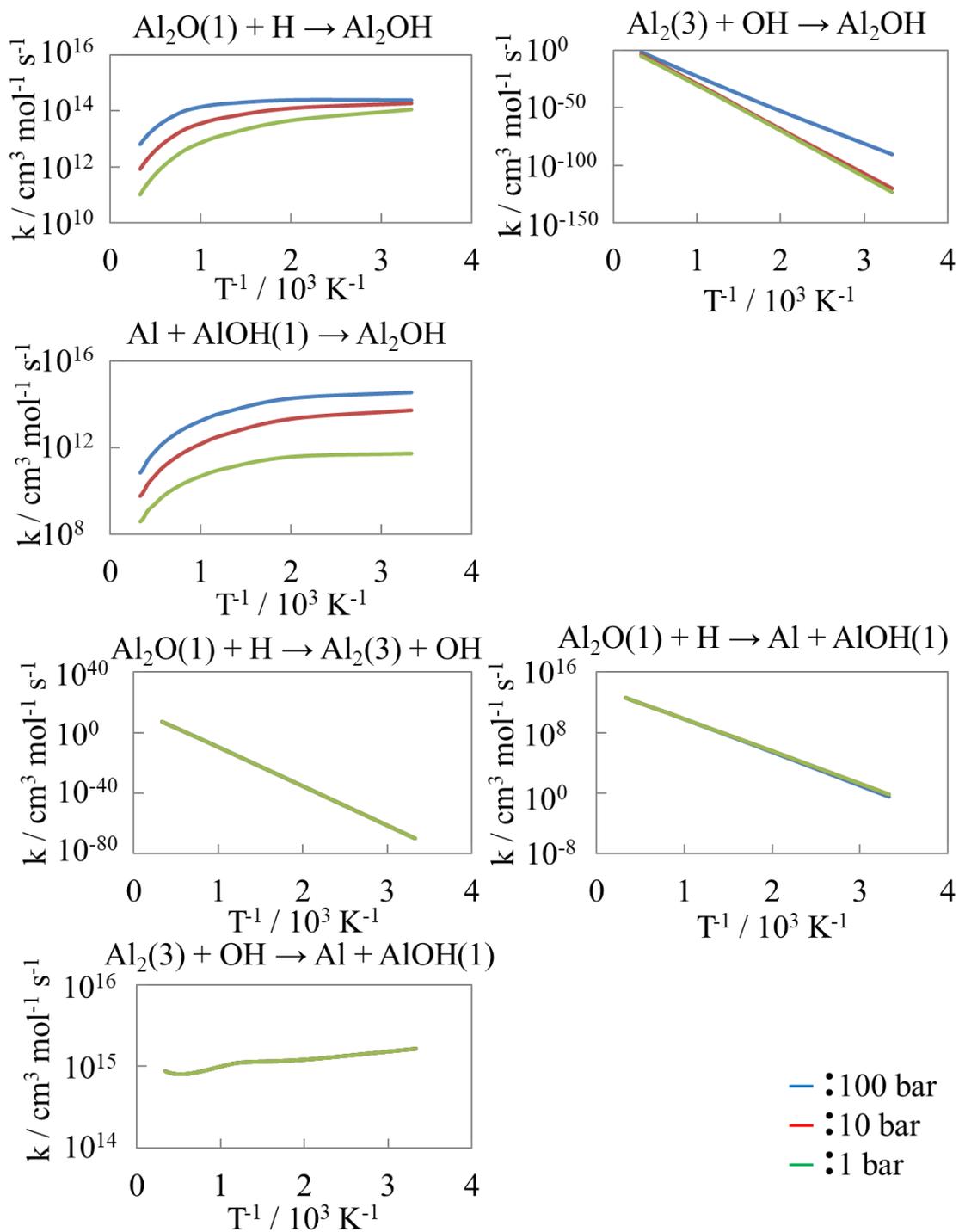


Fig. 6-2-4-2  
 $\text{Al}_2\text{OH}$  系の反応速度定数

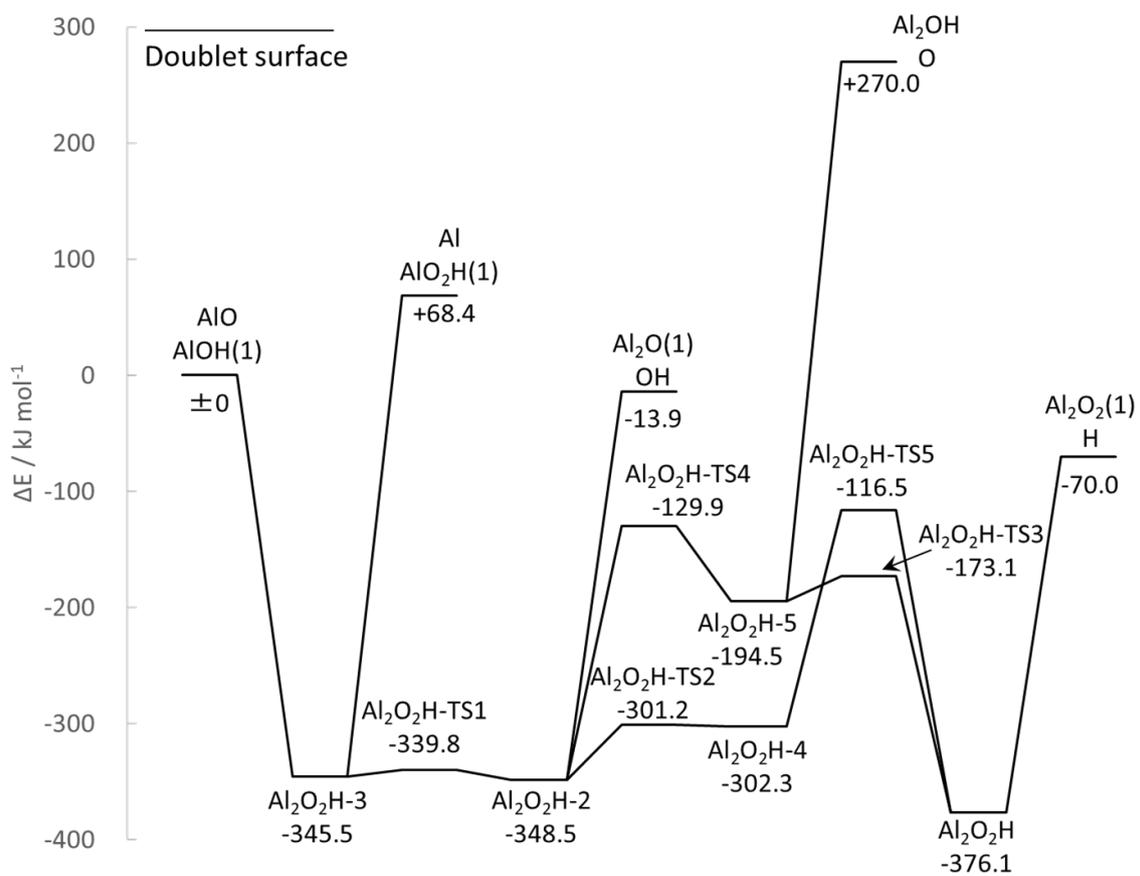


Fig. 6-2-5-1  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$  系の反応ダイアグラム

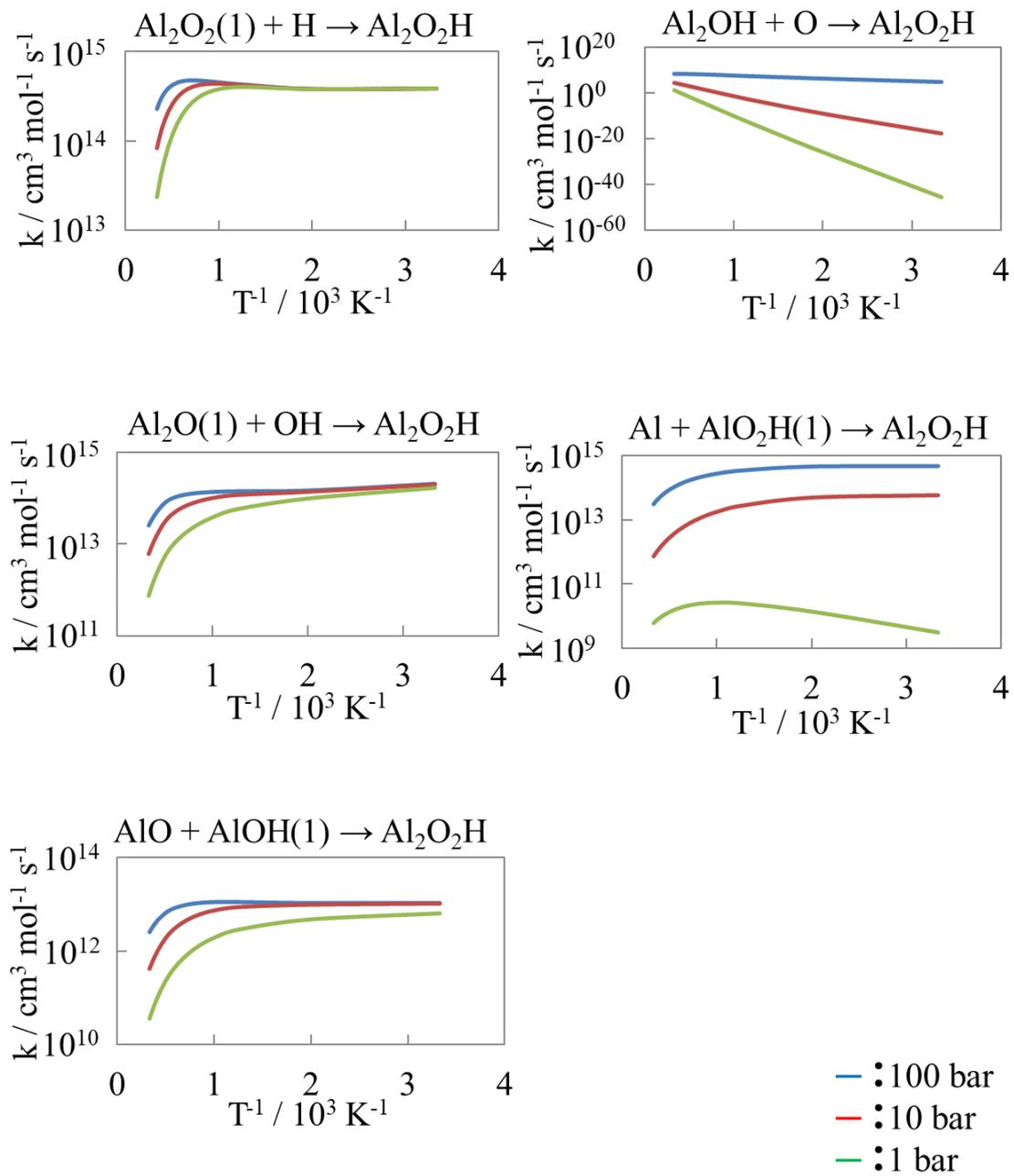


Fig. 6-2-5-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$  系の反応速度定数-1

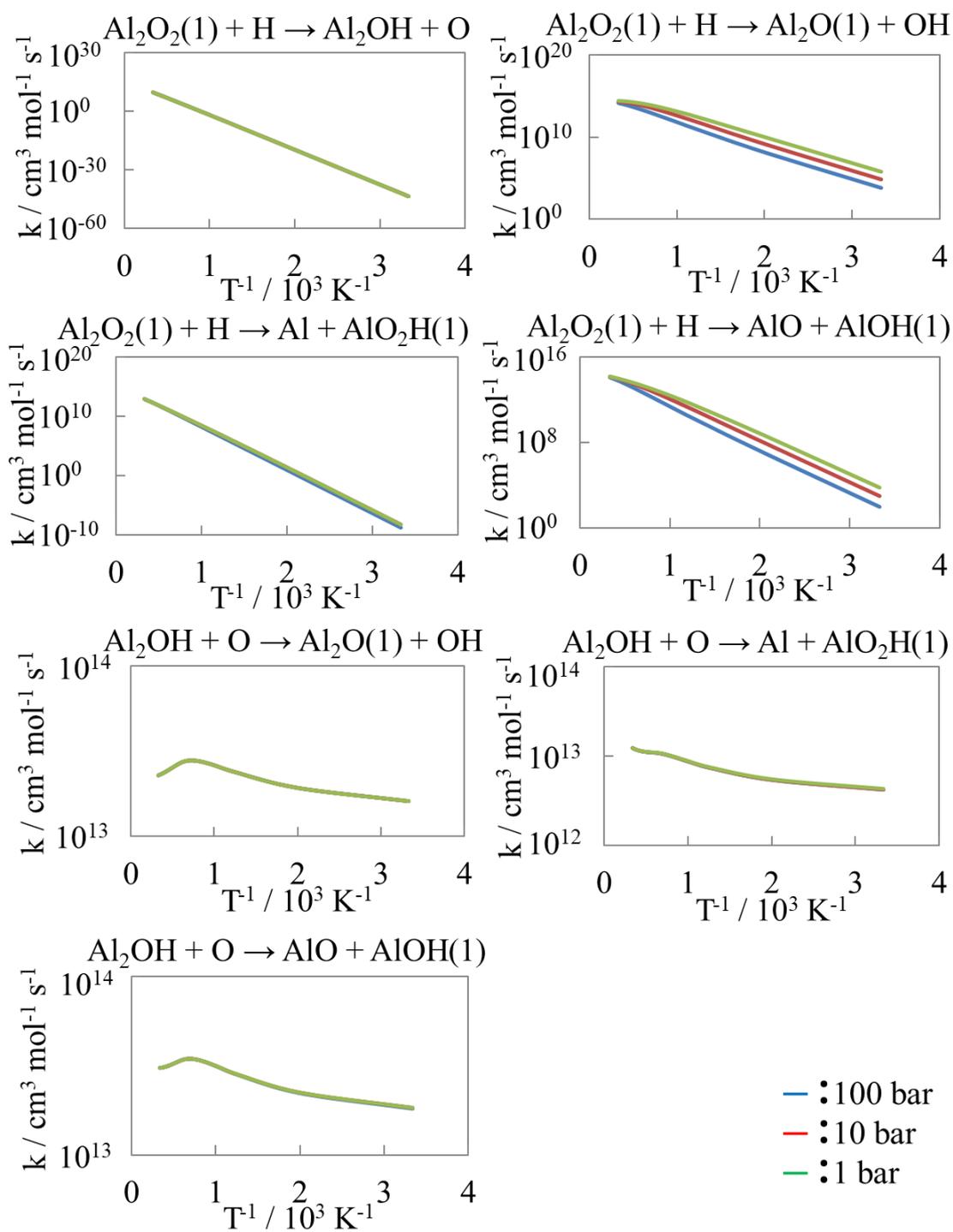
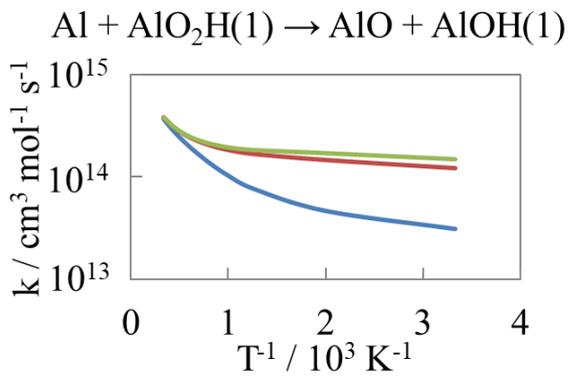
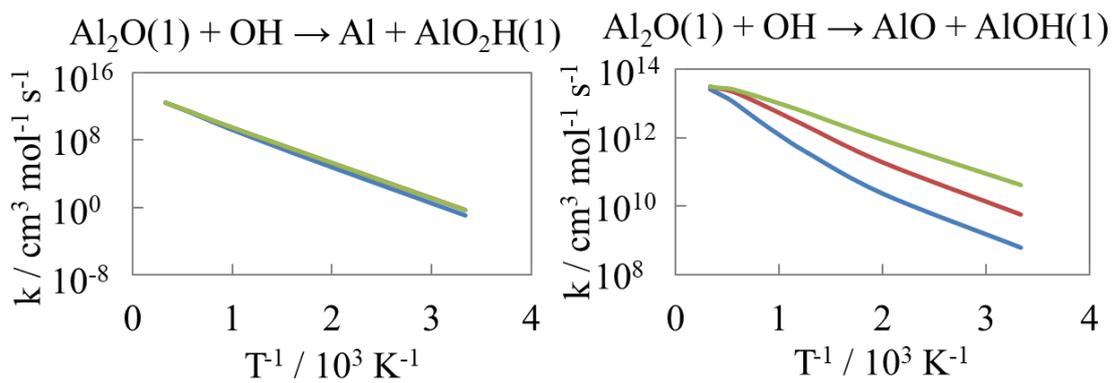


Fig. 6-2-5-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}$  系の反応速度定数-2



— : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

**Fig. 6-2-5-2**  
 Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H 系の反応速度定数-3

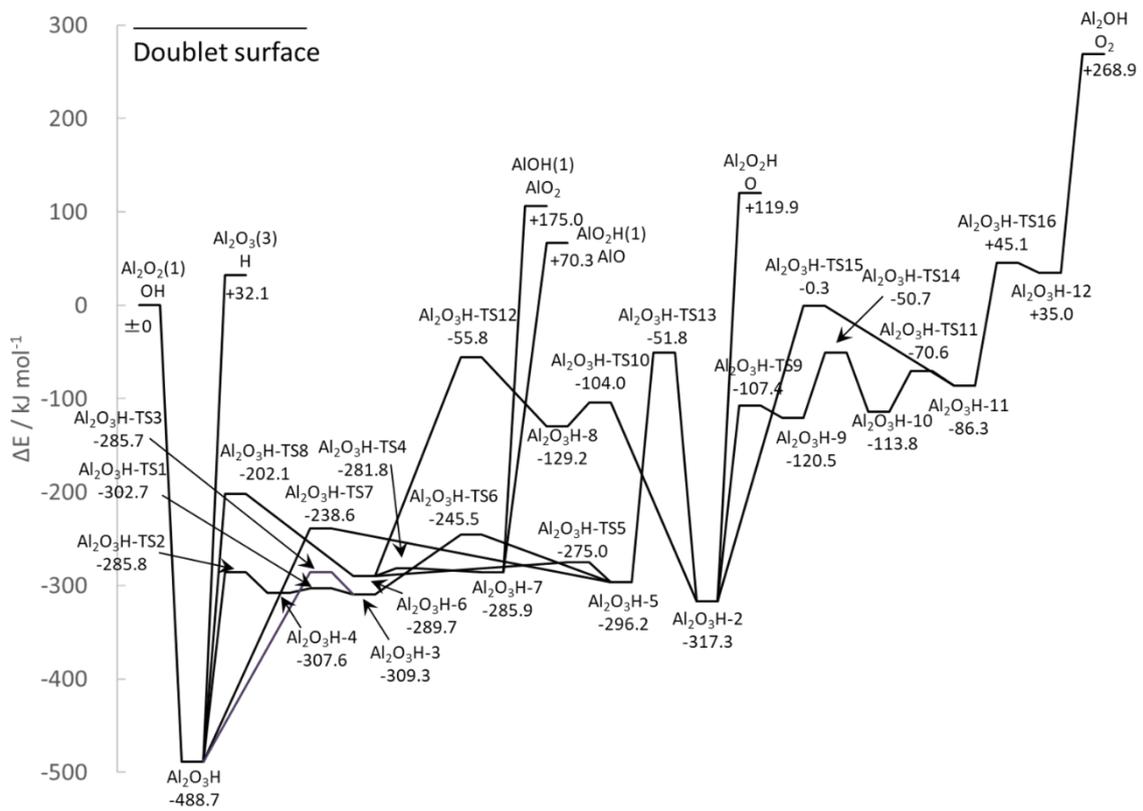


Fig. 6-2-6-1  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H 系の反応ダイアグラム

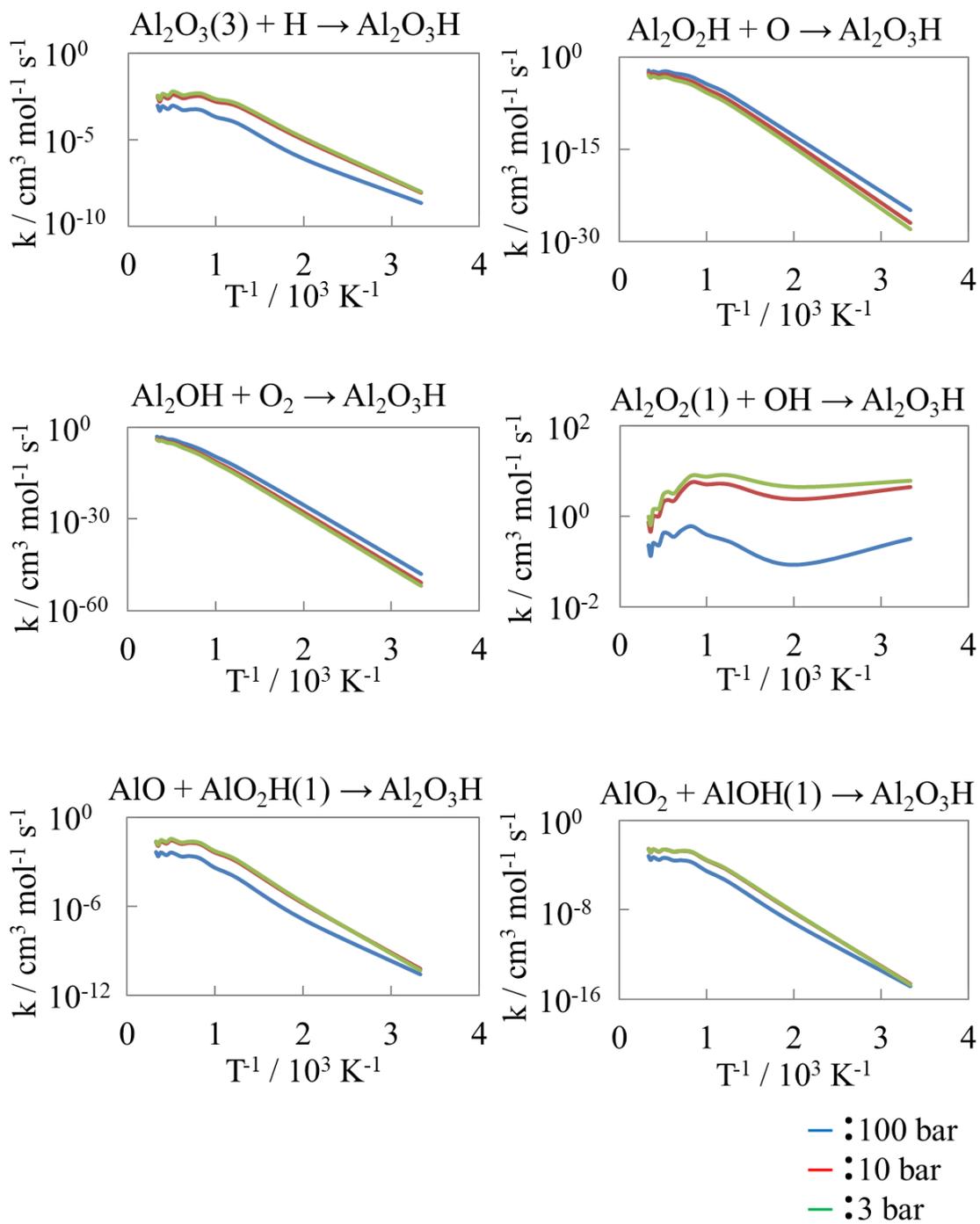


Fig. 6-2-6-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  系の反応速度定数-1

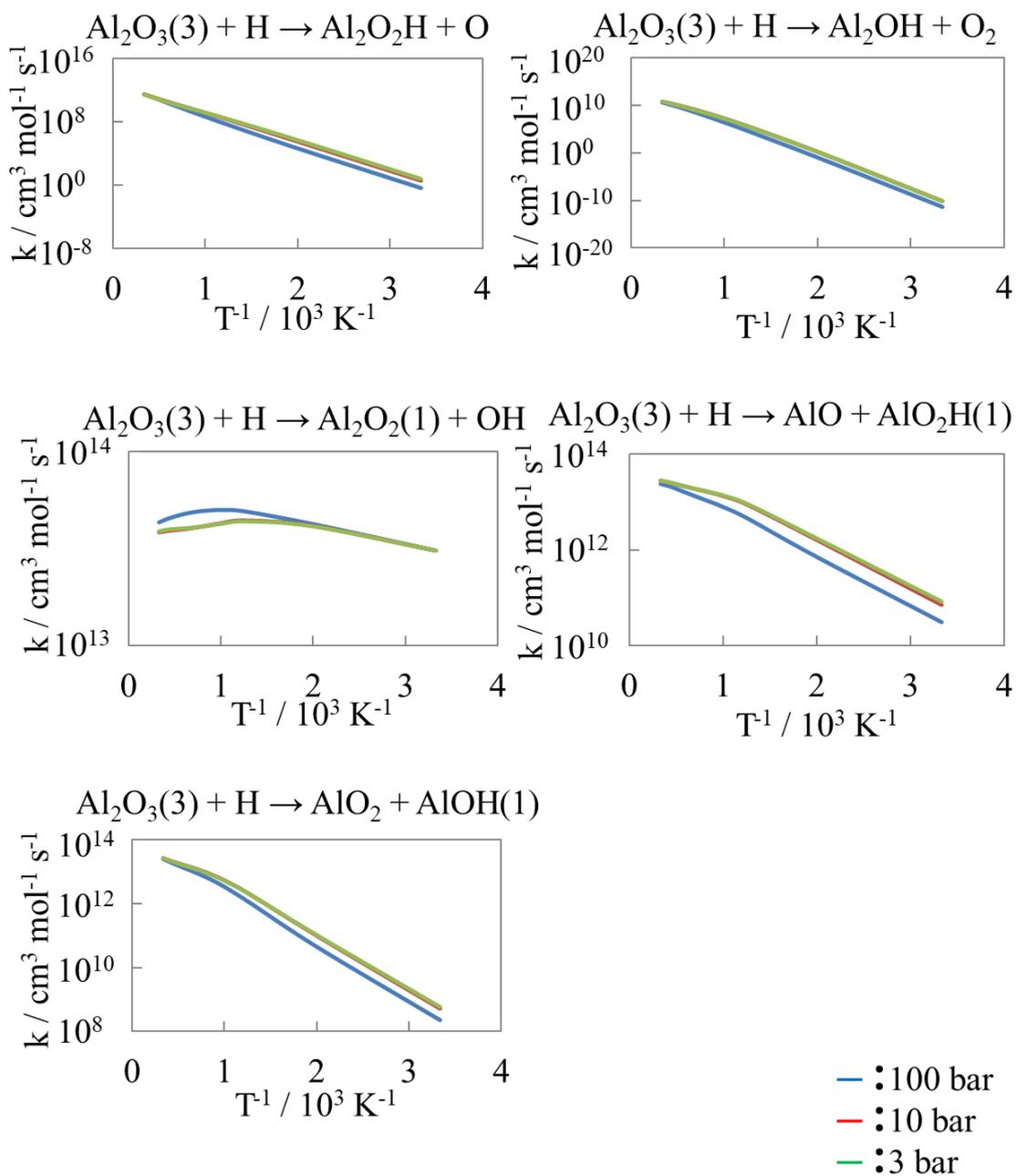


Fig. 6-2-6-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  系の反応速度定数-2

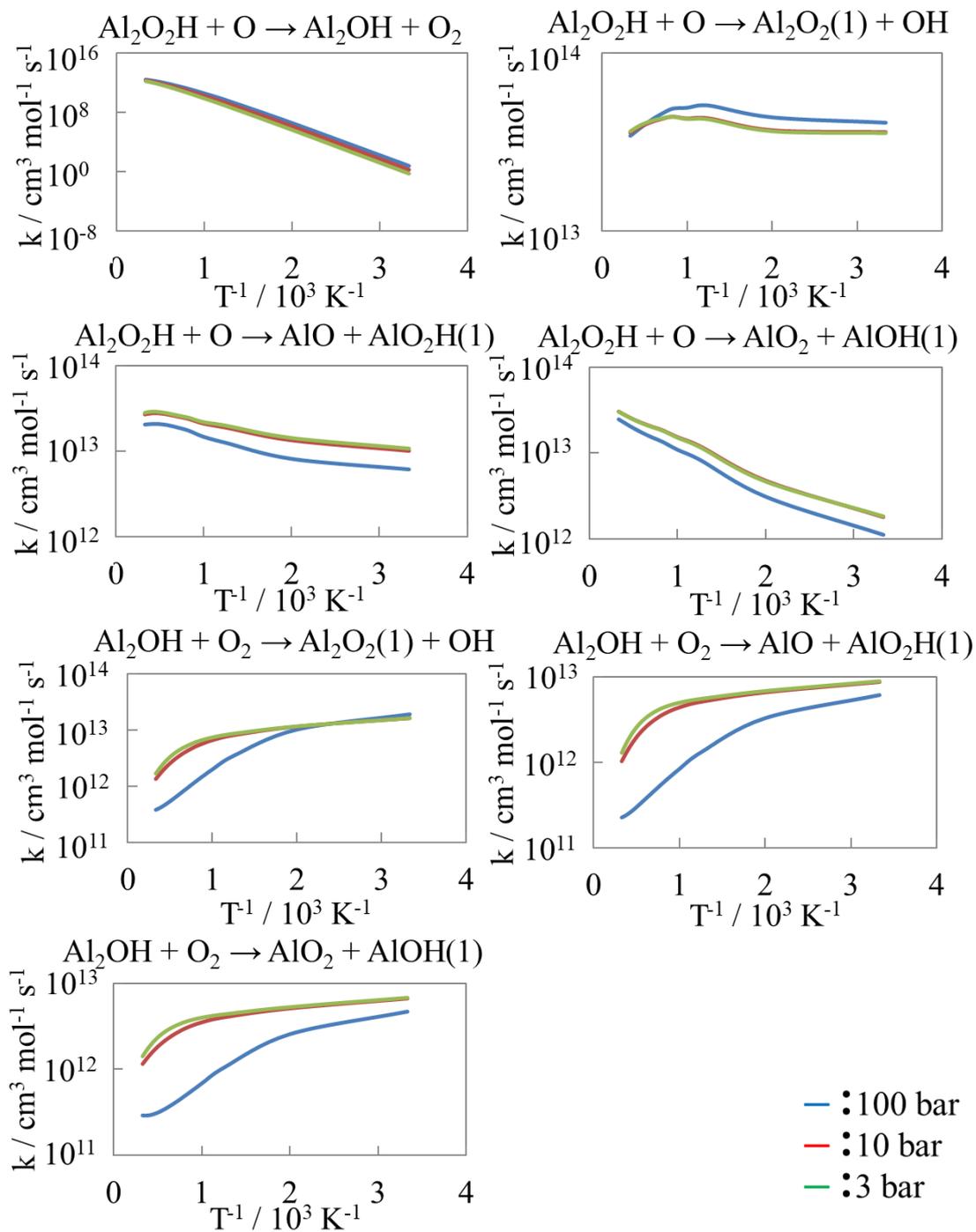
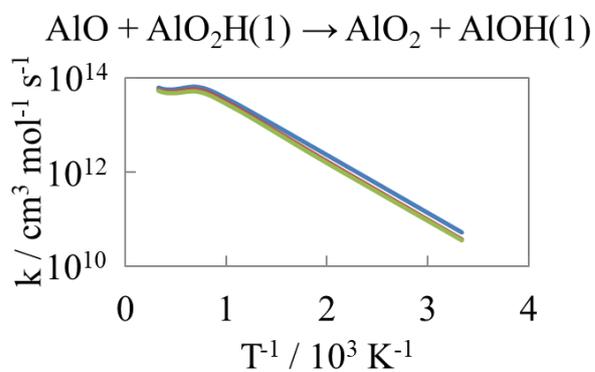
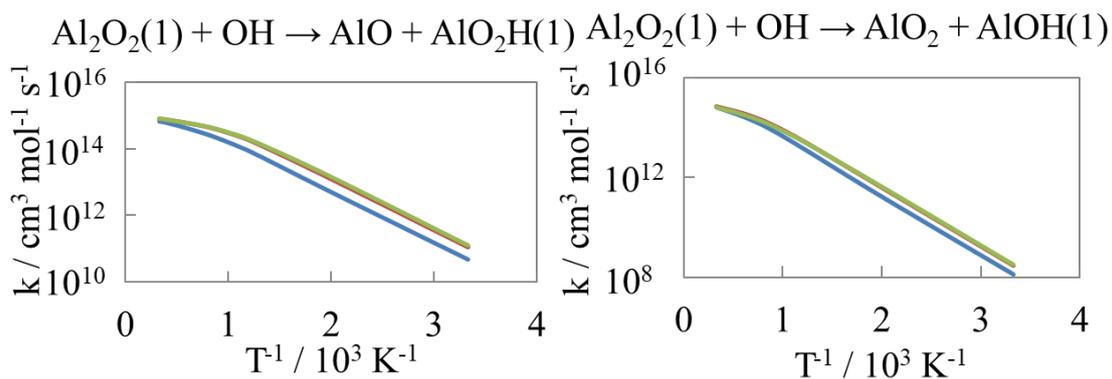


Fig. 6-2-6-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  系の反応速度定数-3



— : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 3 bar

Fig. 6-2-6-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  系の反応速度定数-4



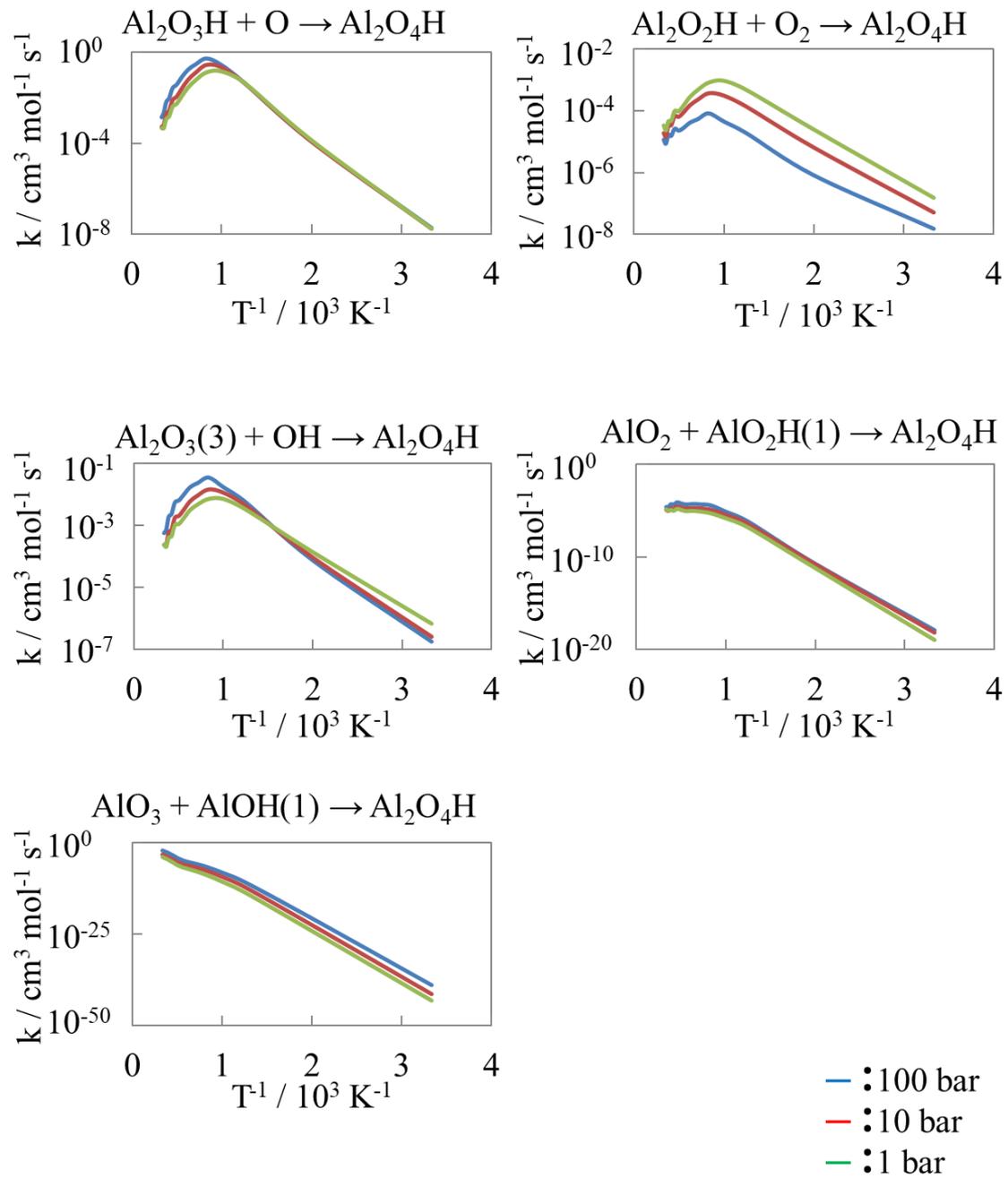


Fig. 6-2-7-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$  系の反応速度定数-1

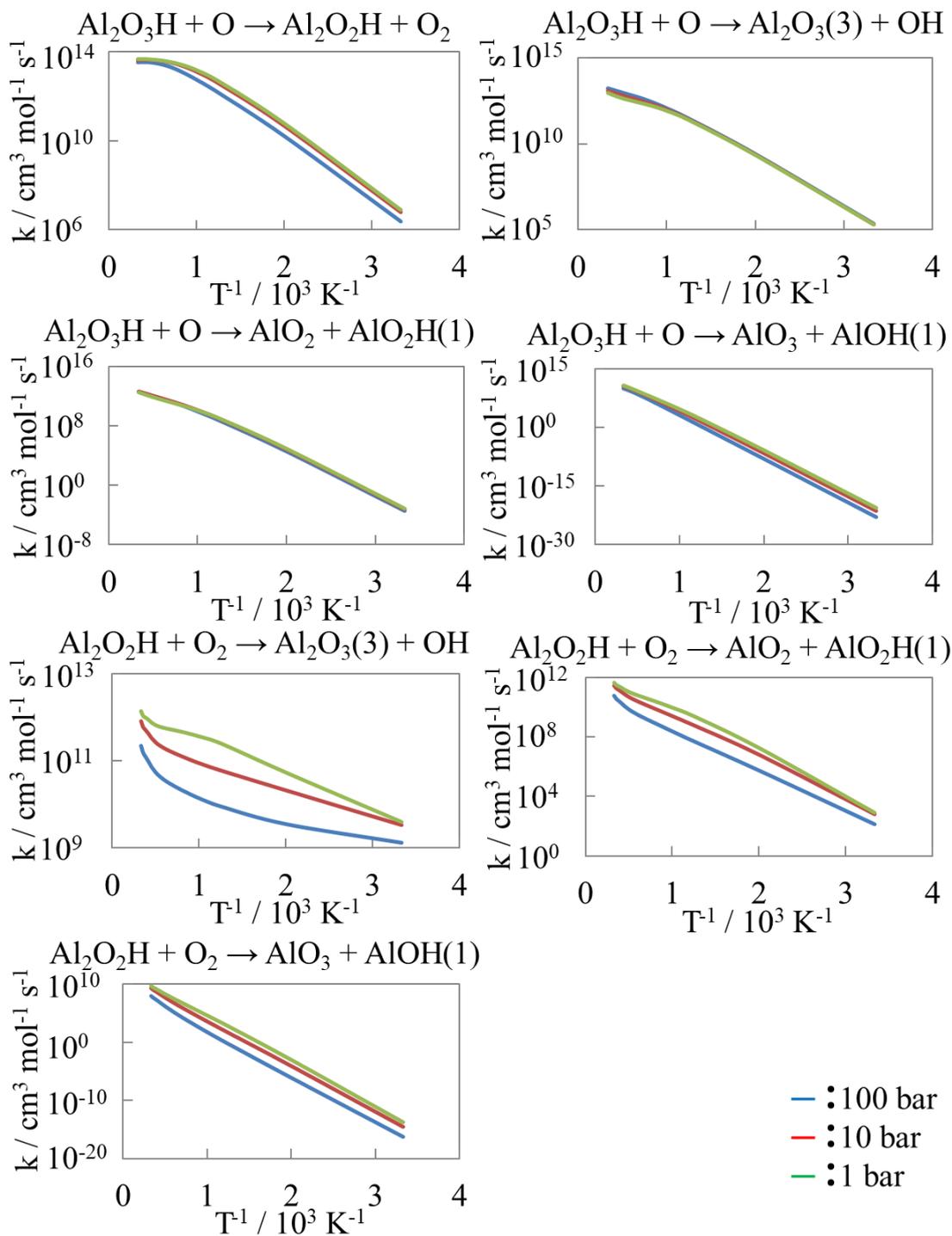
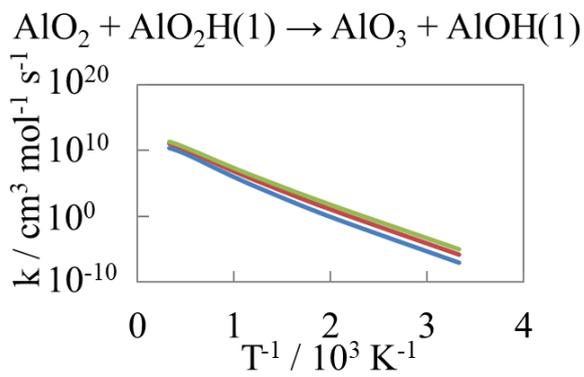
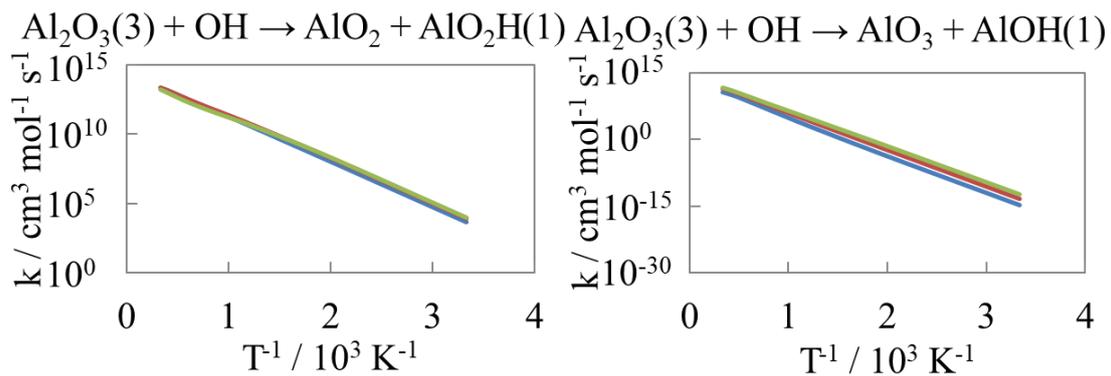


Fig. 6-2-7-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$  系の反応速度定数-2



— : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

Fig. 6-2-7-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}$  系の反応速度定数・3

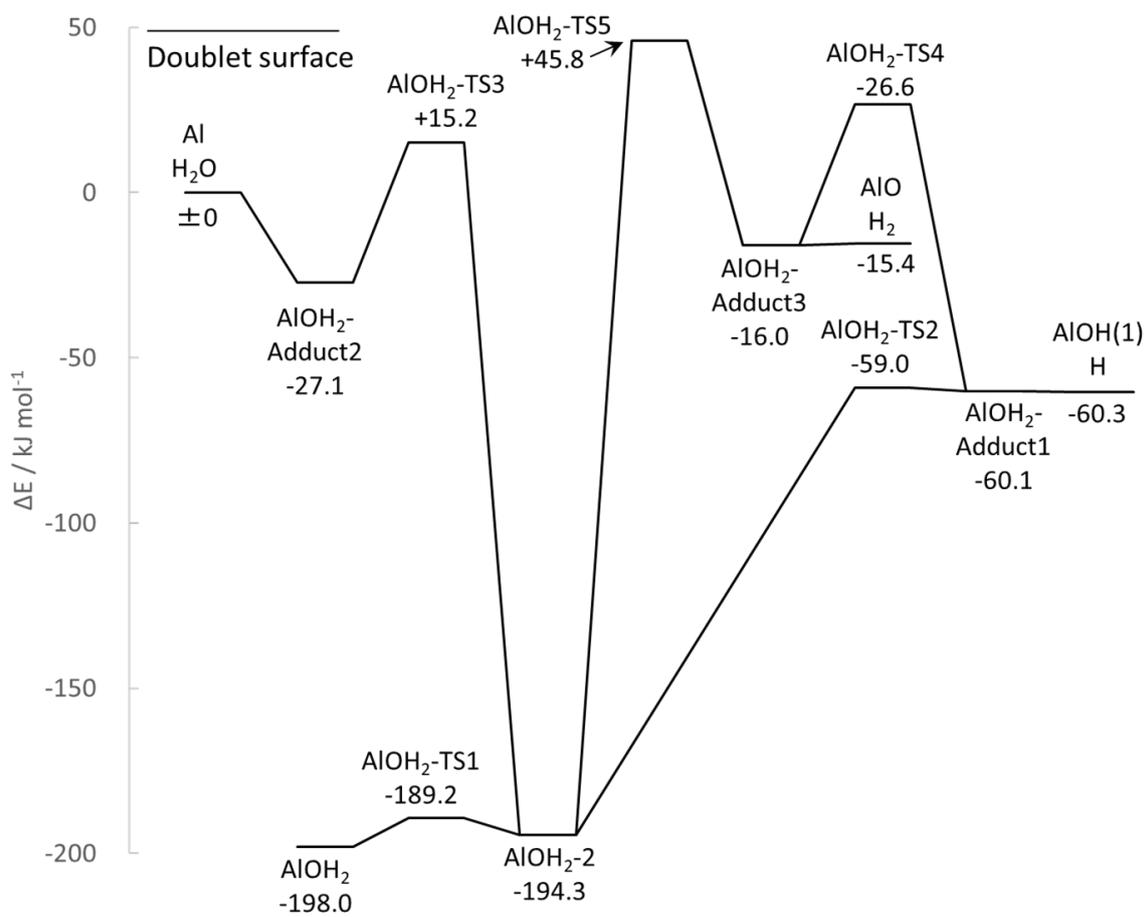


Fig. 6-2-8-1  
AlOH<sub>2</sub>系の反応ダイアグラム

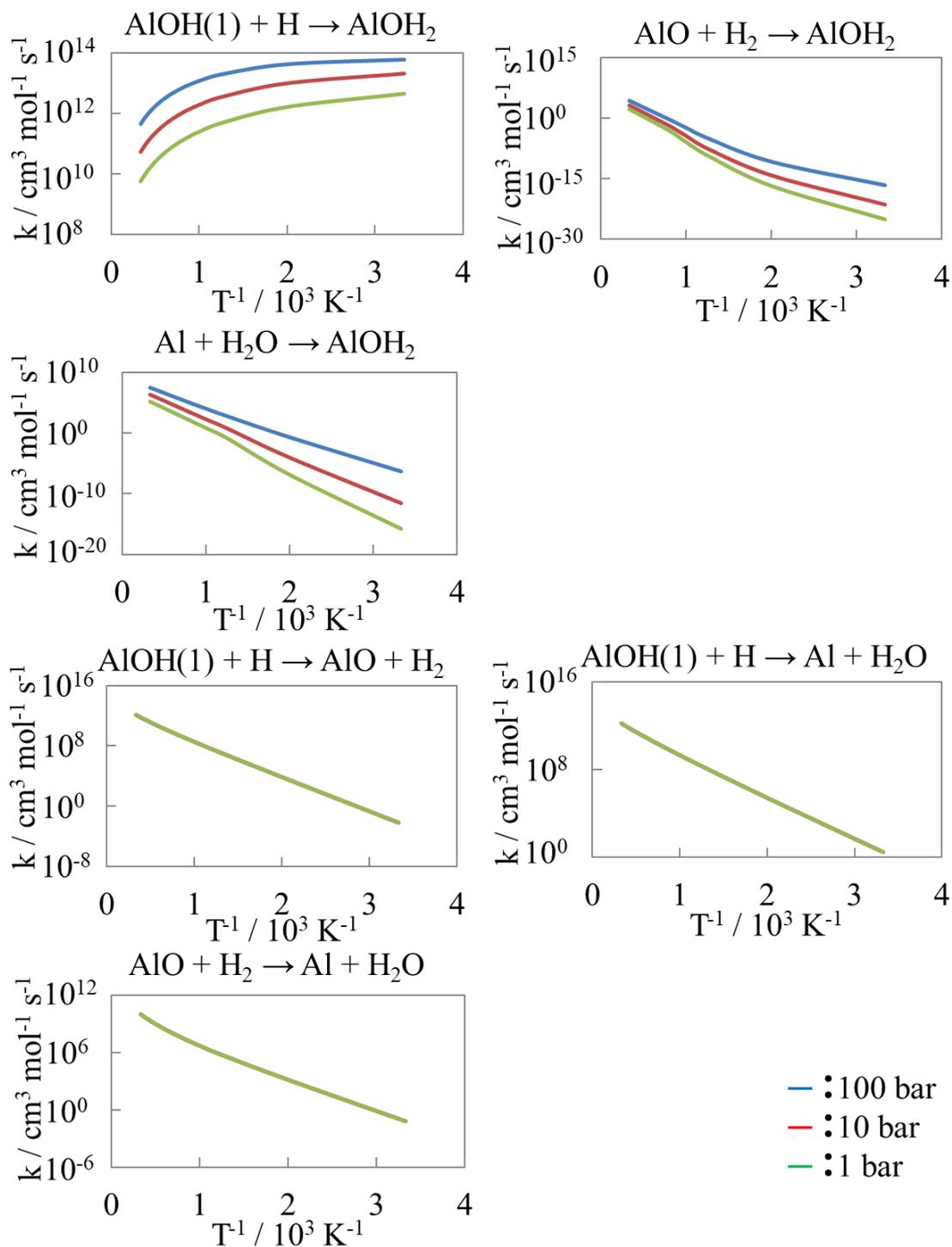


Fig. 6-2-8-2  
AlOH<sub>2</sub>系の反応速度定数

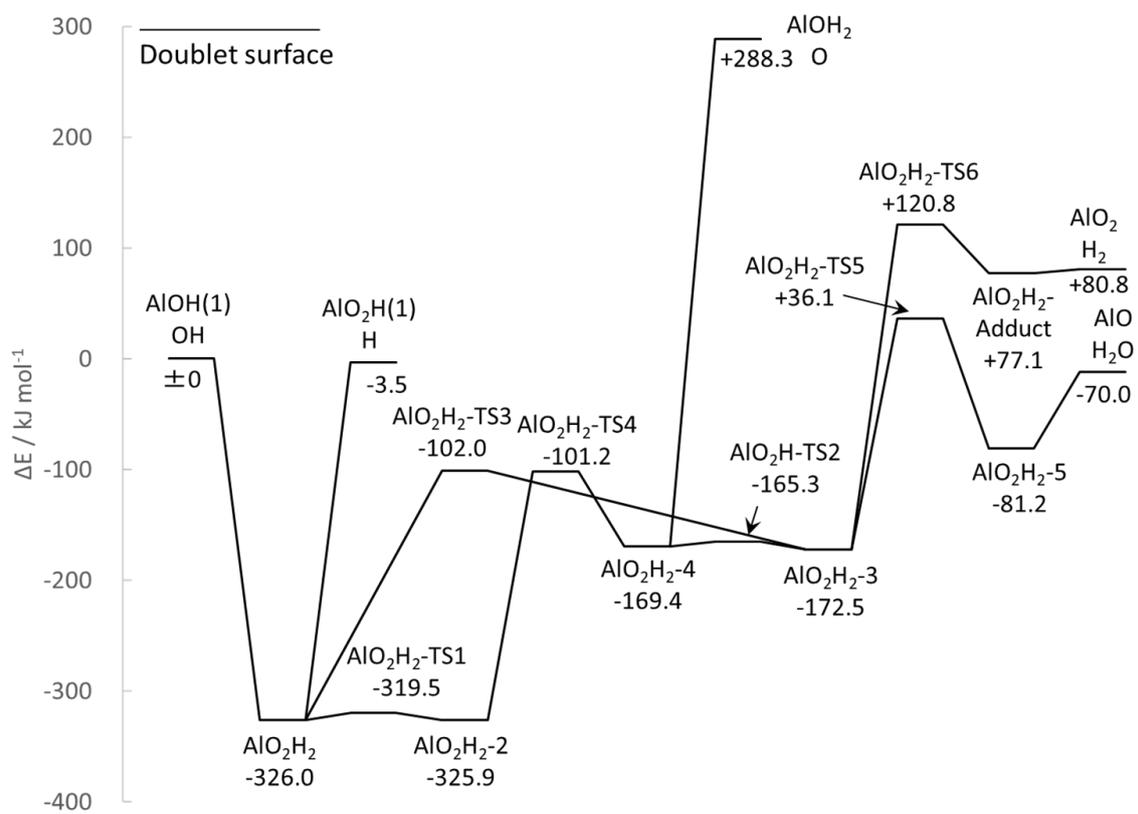


Fig. 6-2-9-1  
 $\text{AlO}_2\text{H}_2$  系の反応ダイアグラム

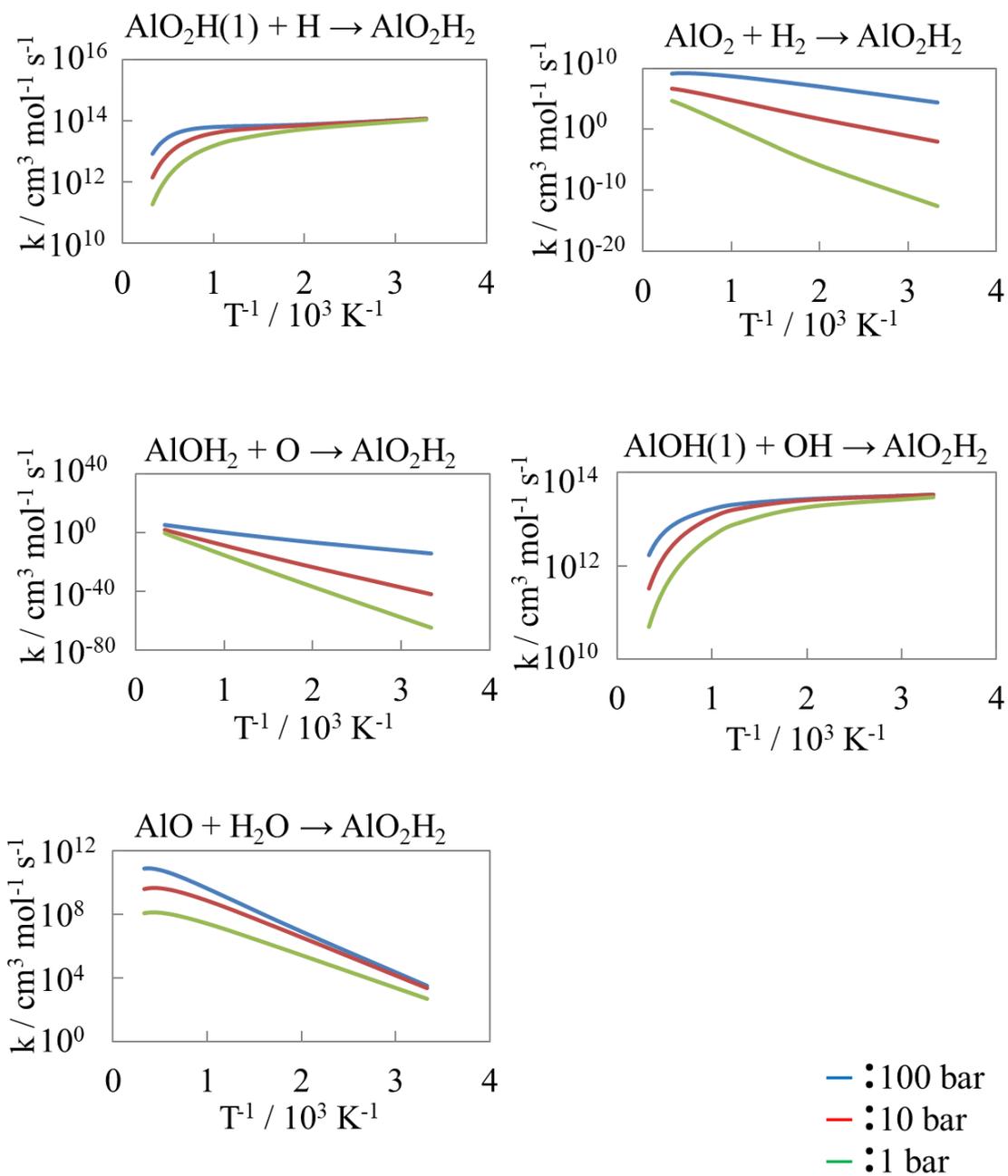


Fig. 6-2-9-2  
 $\text{AlO}_2\text{H}_2$ 系の反応速度定数-1

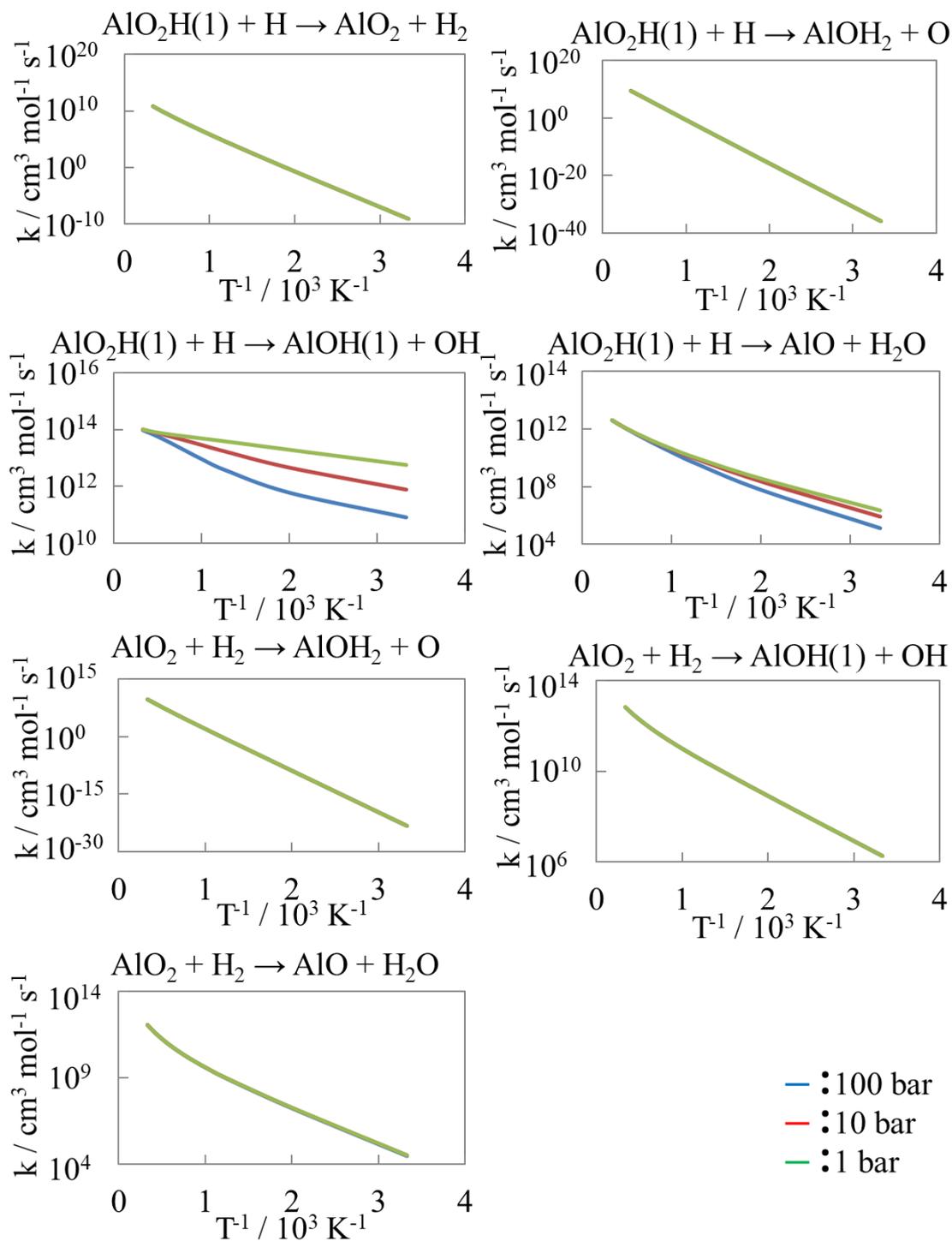


Fig. 6-2-9-2  
 $\text{AlO}_2\text{H}_2$ 系の反応速度定数-2

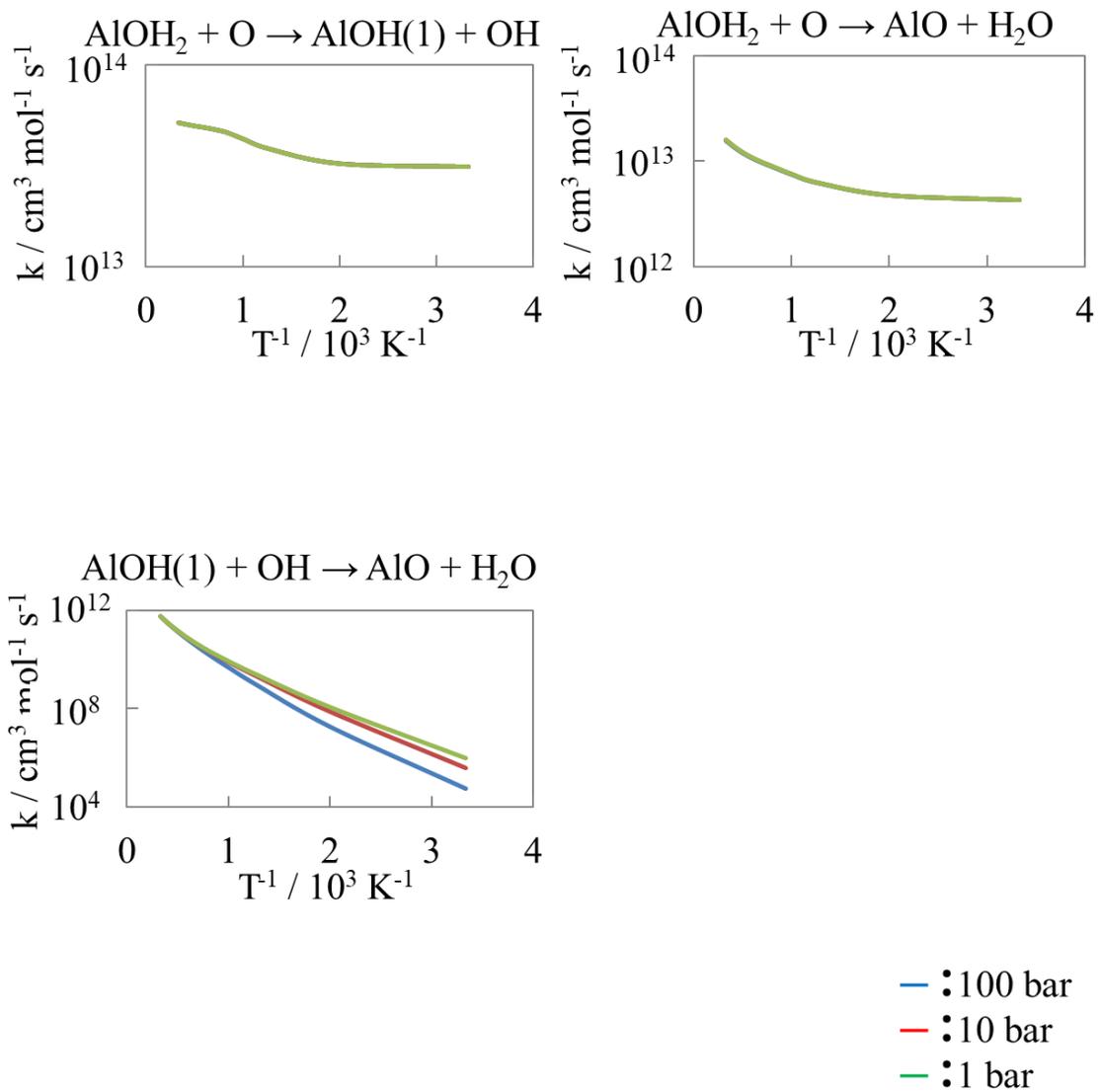


Fig. 6-2-9-2  
 AlO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>系の反応速度定数-3

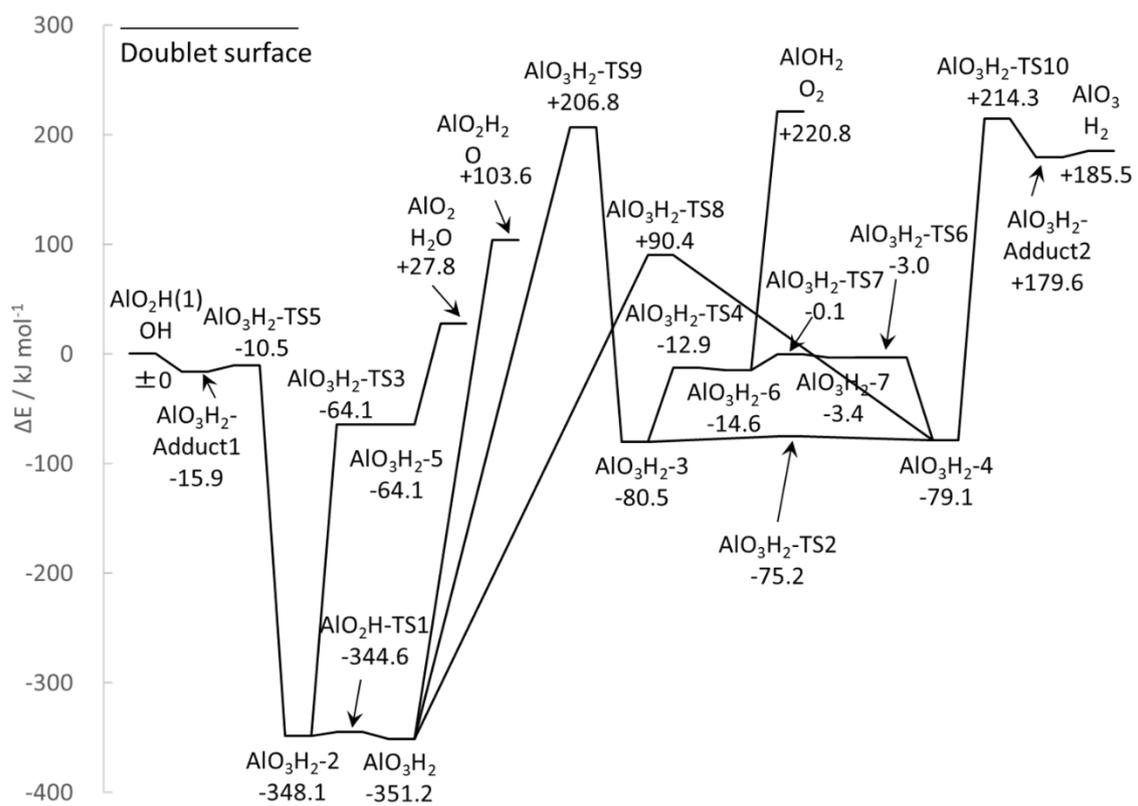


Fig. 6-2-10-1  
 $\text{AlO}_3\text{H}_2$ 系の反応ダイアグラム

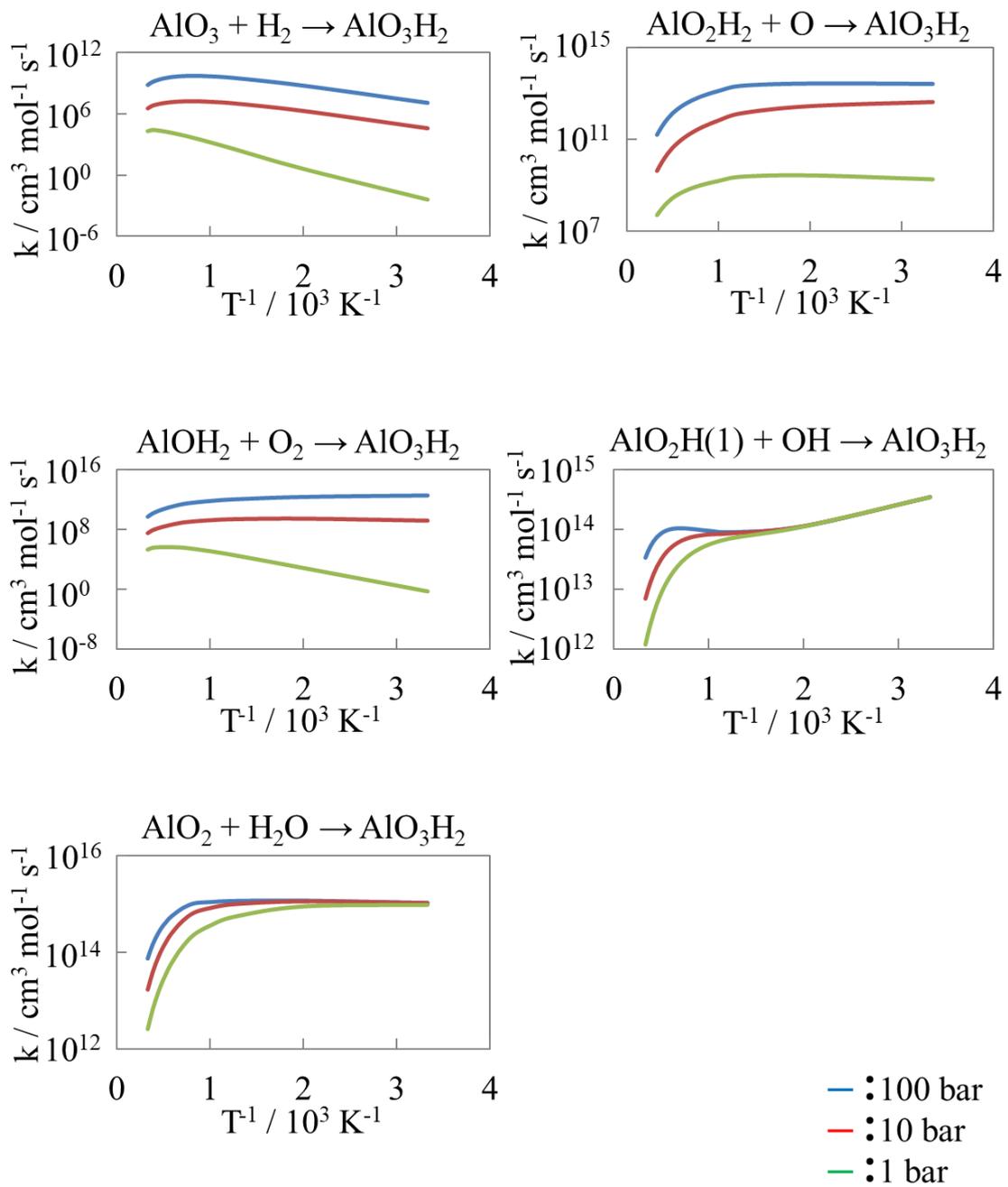


Fig. 6-2-10-2  
 $\text{AlO}_3\text{H}_2$  系の反応速度定数-1

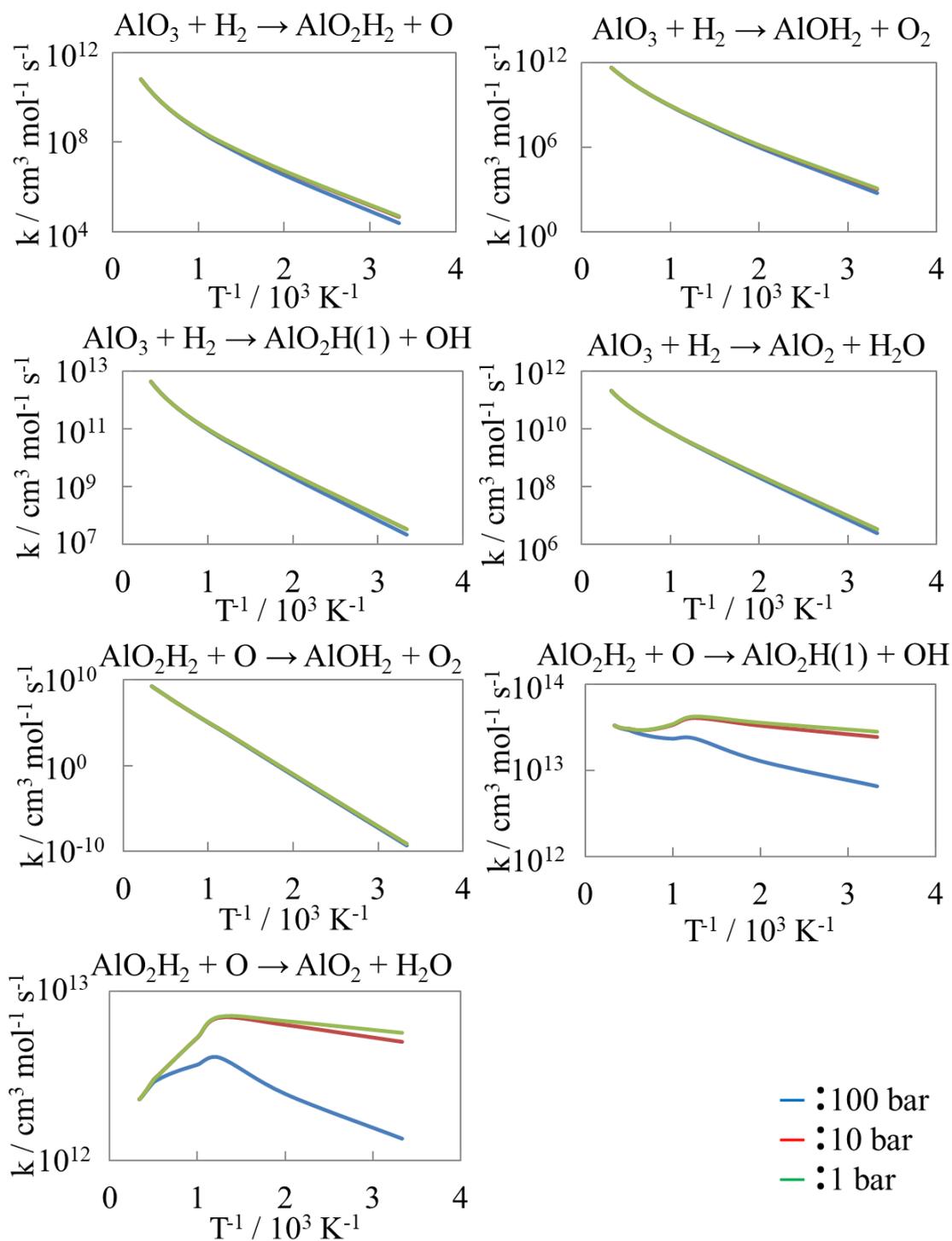


Fig. 6-2-10-2  
 $\text{AlO}_3\text{H}_2$  系の反応速度定数-2

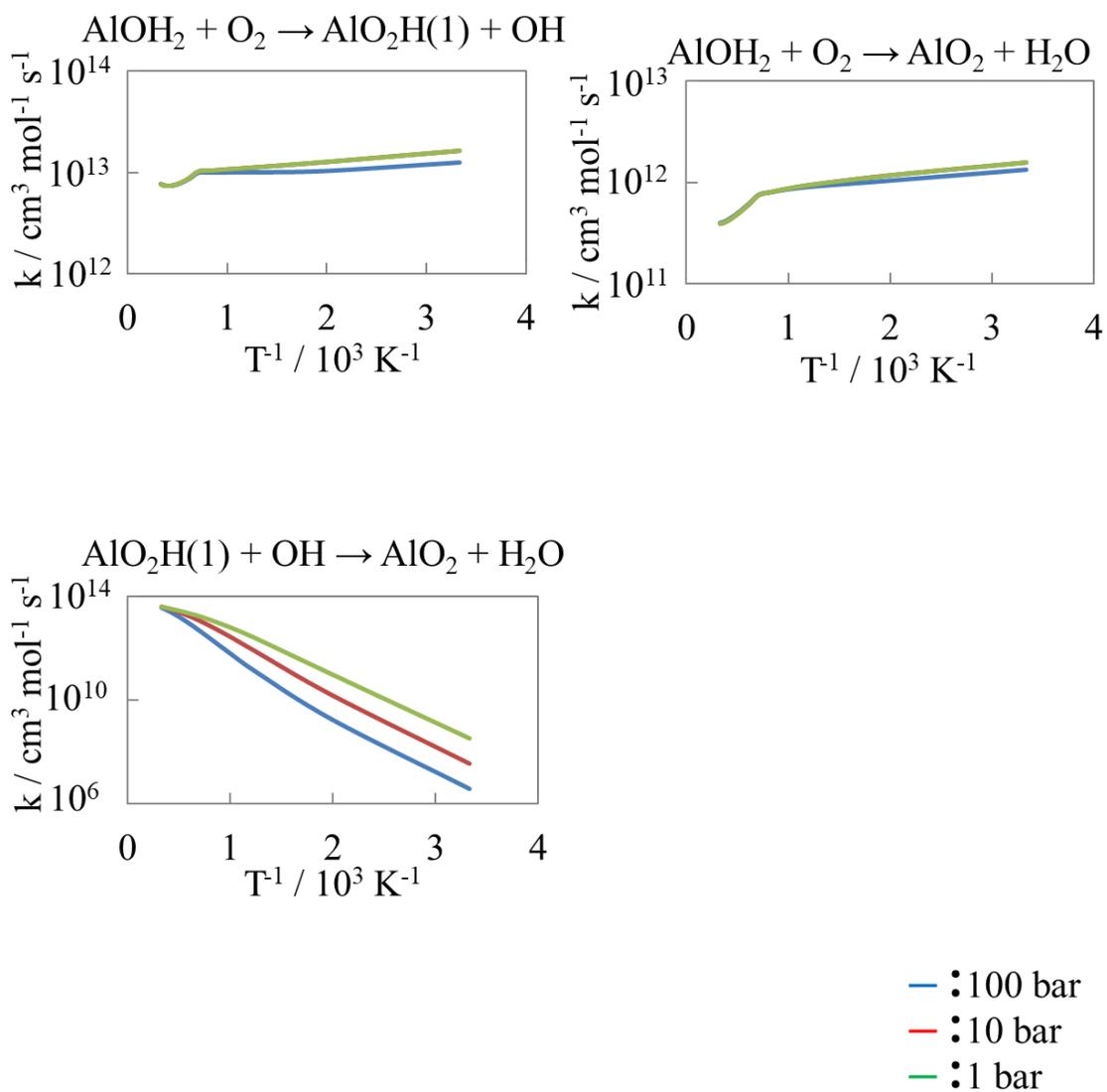


Fig. 6-2-10-2  
 AlO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>系の反応速度定数-3



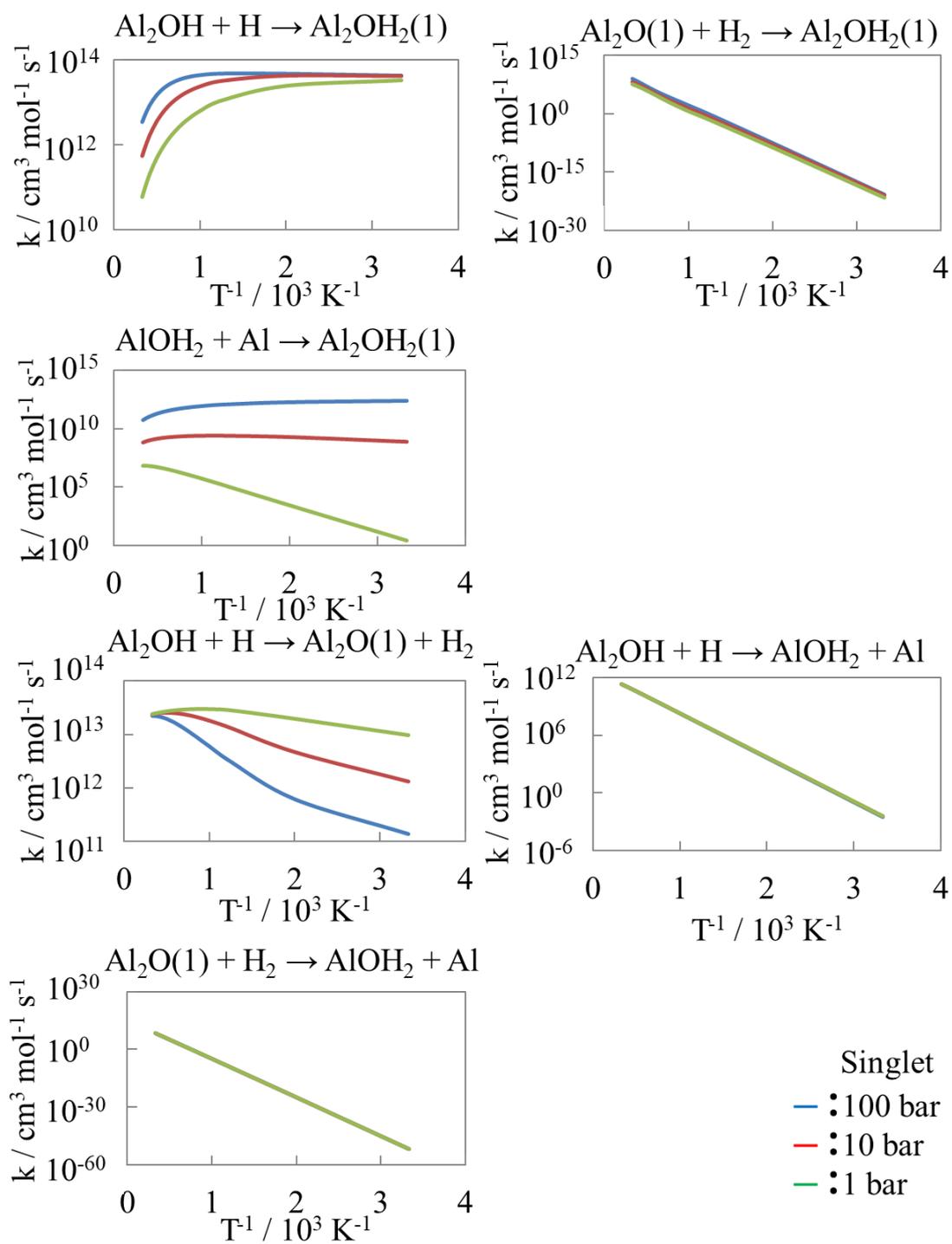


Fig. 6-2-11-2  
 $\text{Al}_2\text{OH}_2$ 系の反応速度定数-1

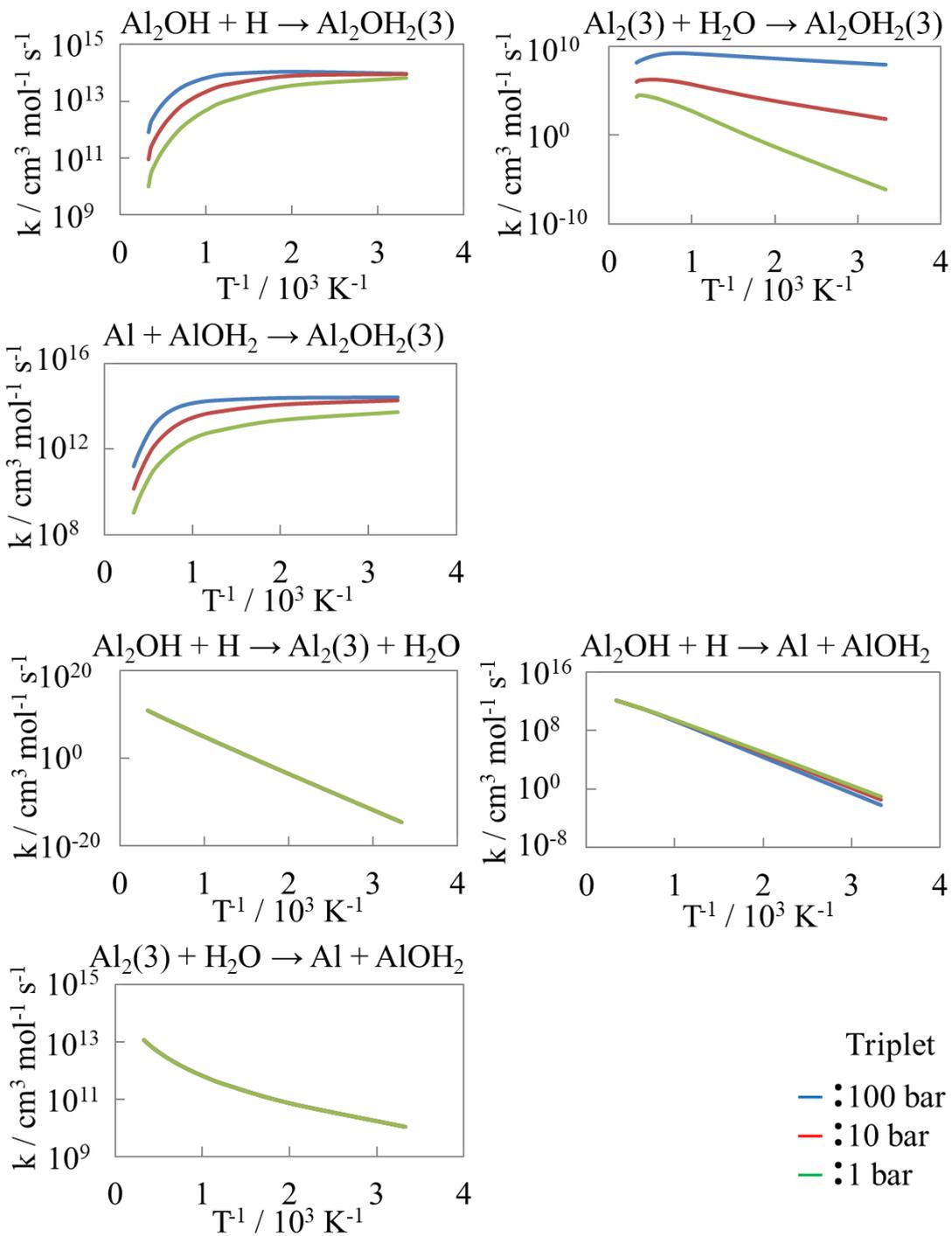


Fig. 6-2-11-2  
 $\text{Al}_2\text{OH}_2$  系の反応速度定数-2

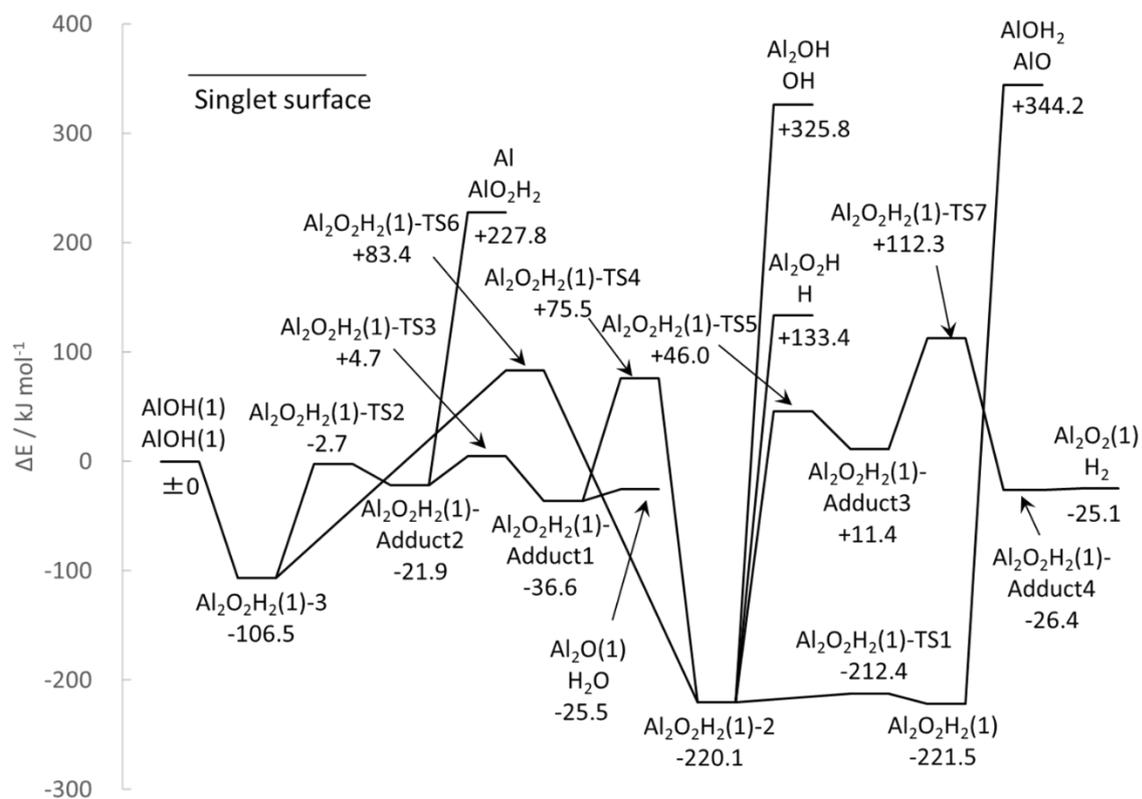


Fig. 6-2-12-1  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ 系の反応ダイアグラム

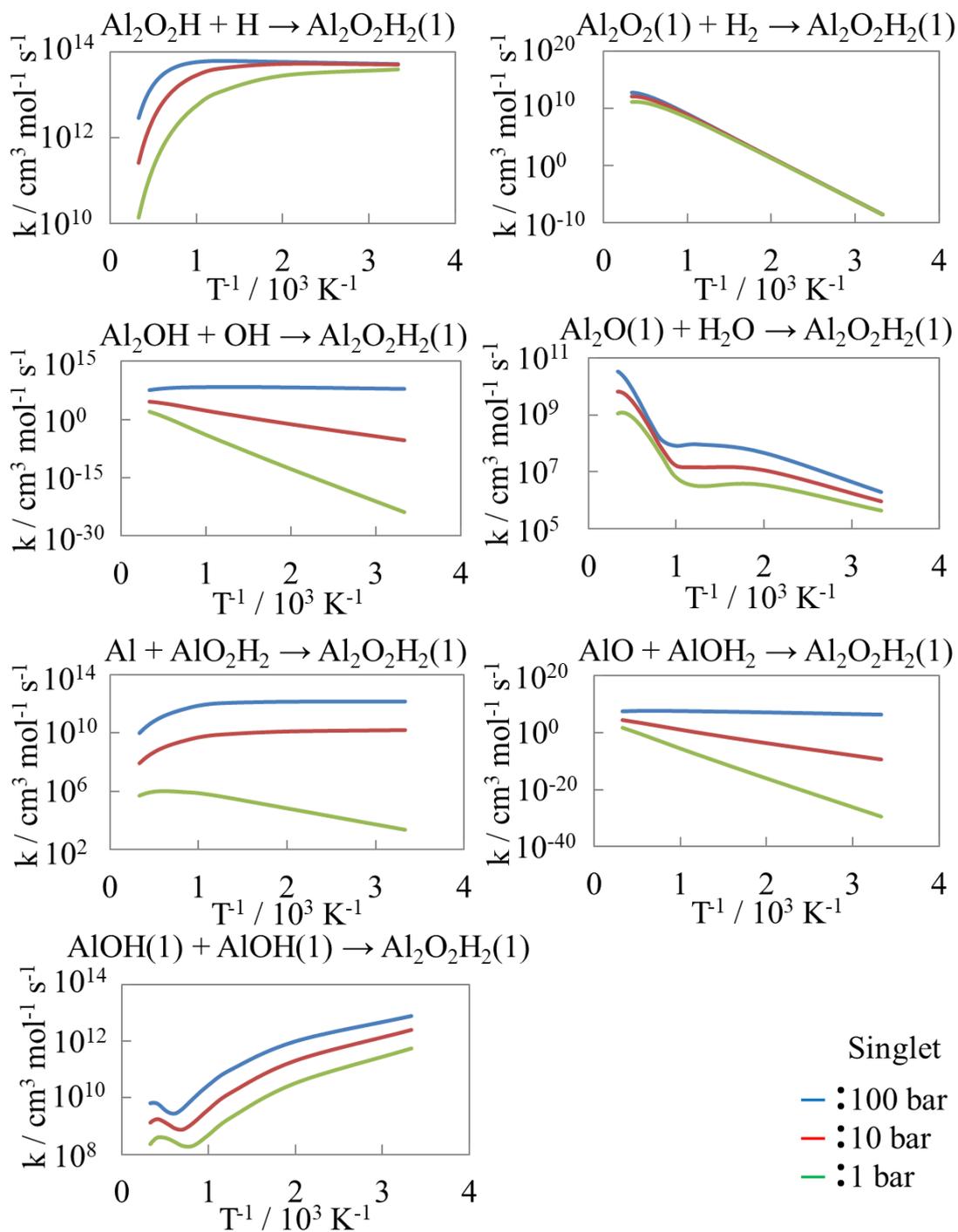


Fig. 6-2-12-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ 系の反応速度定数-1

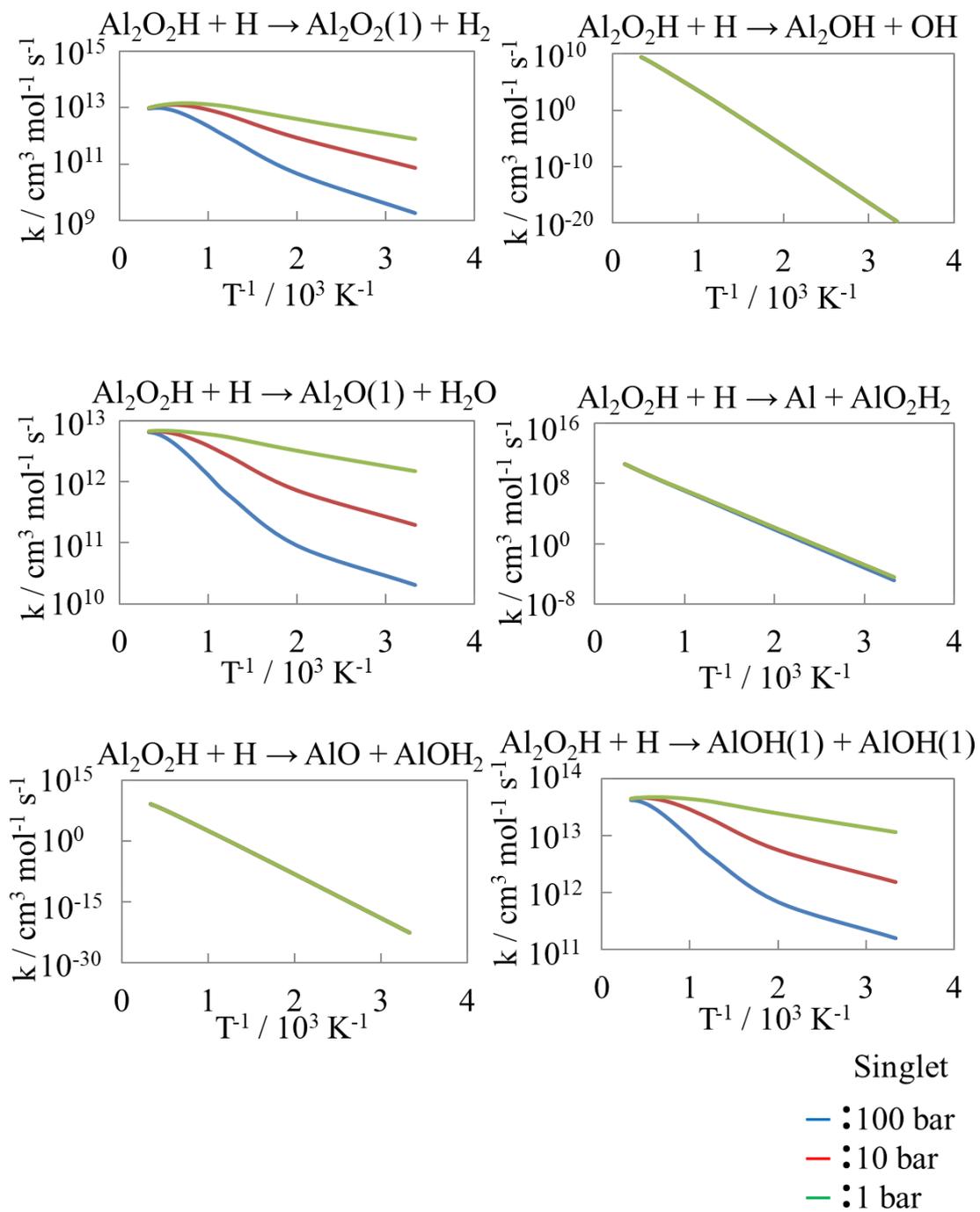


Fig. 6-2-12-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ 系の反応速度定数-2

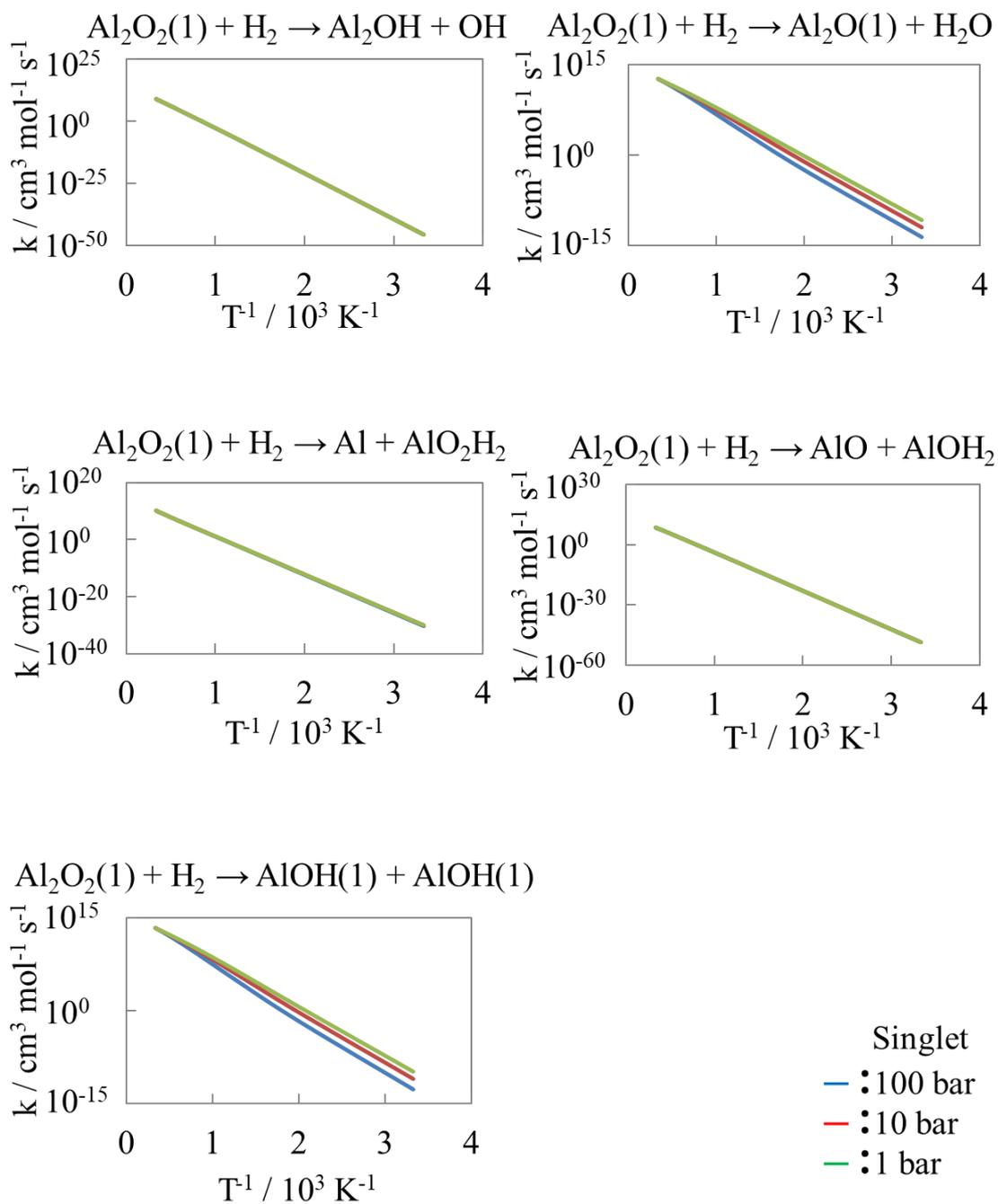


Fig. 6-2-12-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ 系の反応速度定数-3

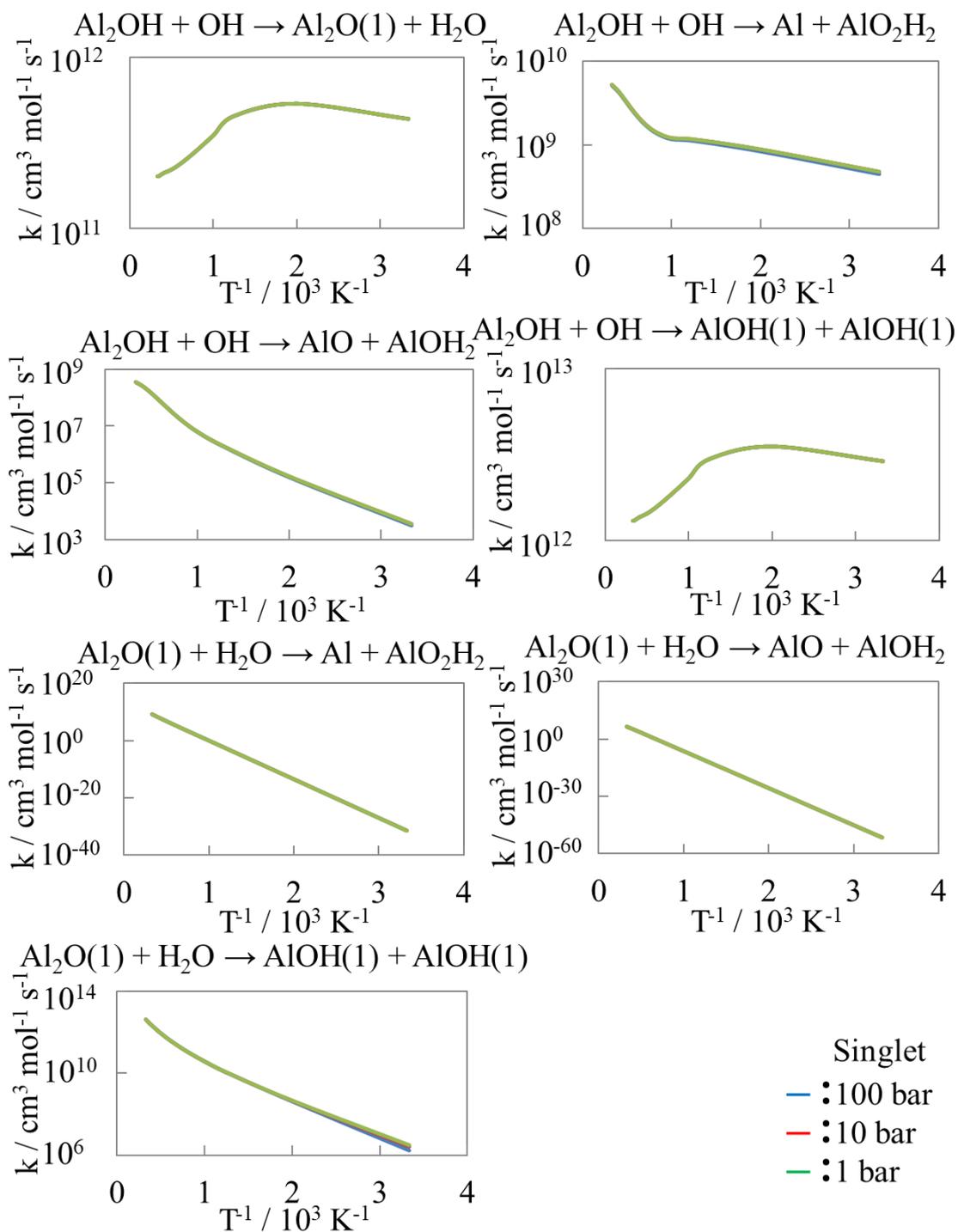
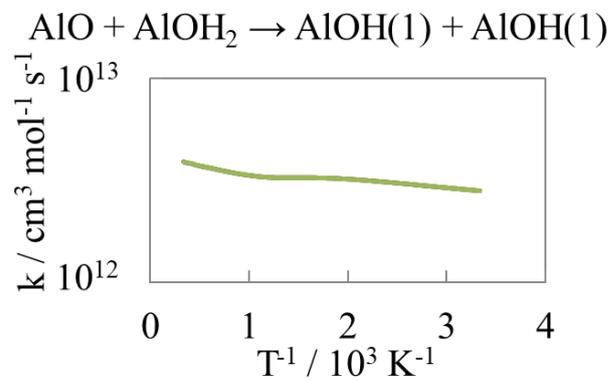
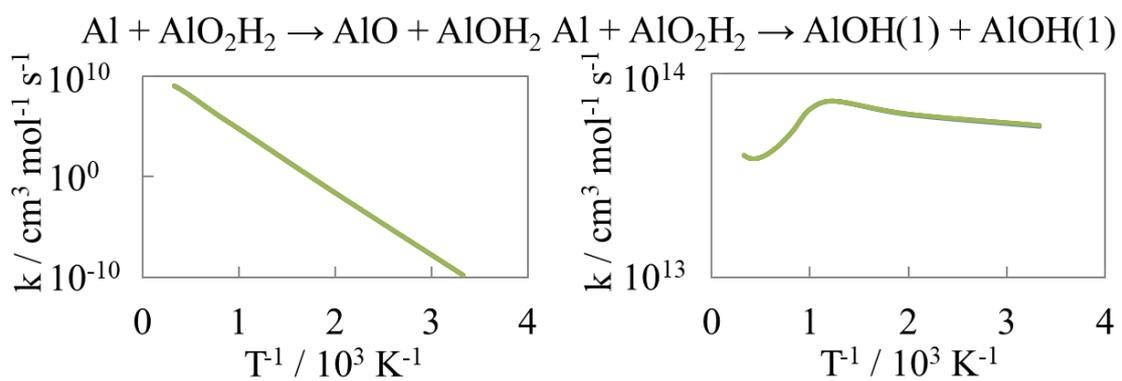


Fig. 6-2-12-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ 系の反応速度定数-4



Singlet  
 — : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

Fig. 6-2-12-2  
 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(1)$ 系の反応速度定数-5

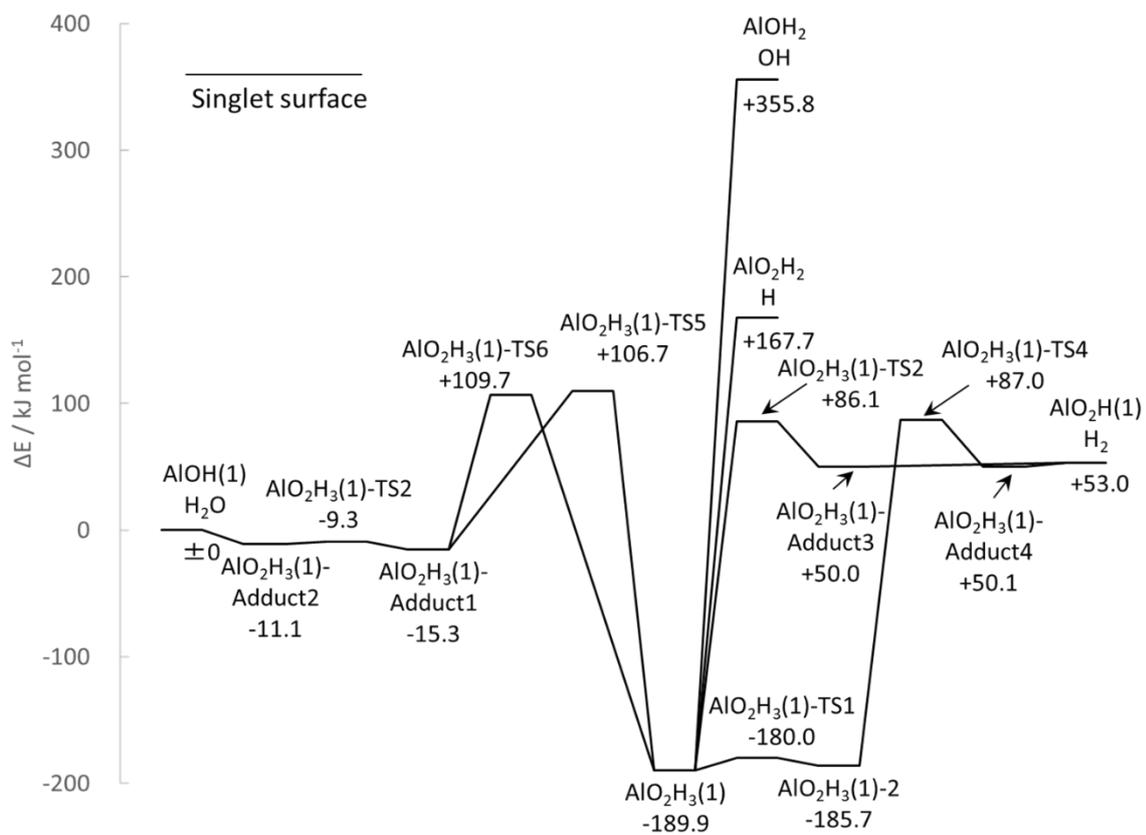


Fig. 6-2-13-1  
 $\text{AlO}_2\text{H}_3(1)$ 系の反応ダイアグラム

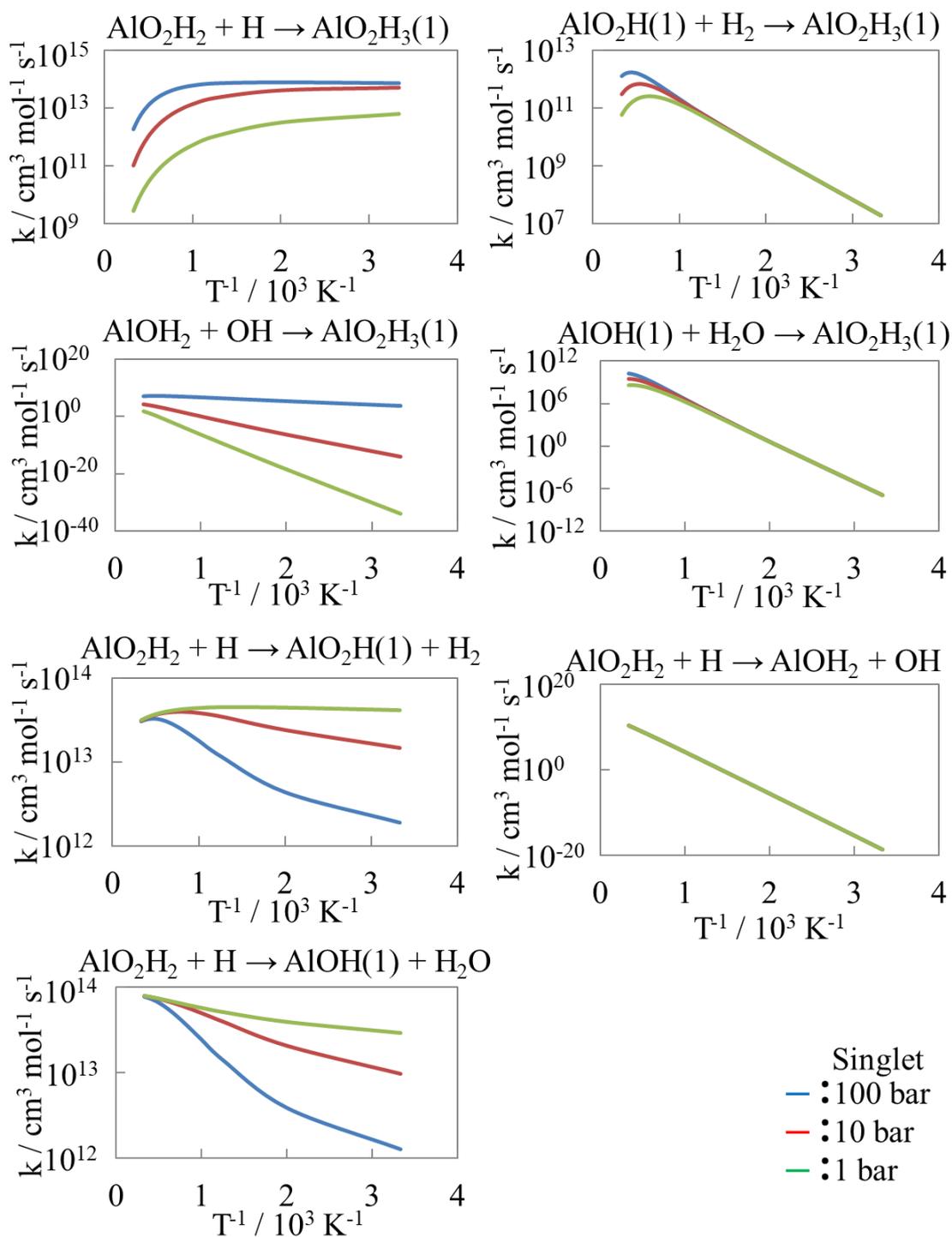
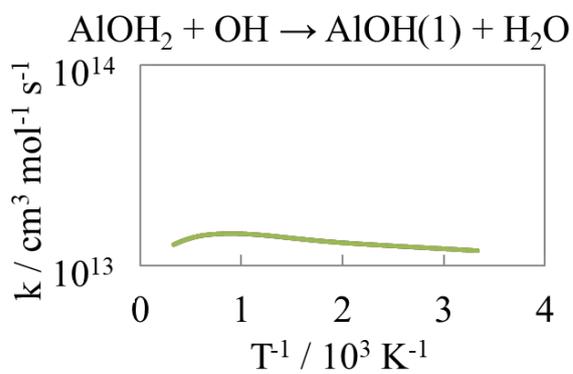
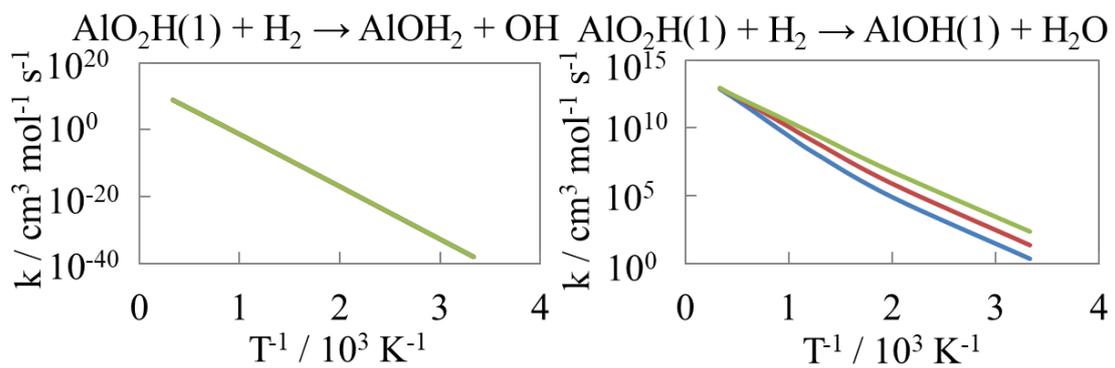


Fig. 6-2-13-2  
 $\text{AlO}_2\text{H}_3(1)$ 系の反応速度定数-1



Singlet  
 — : 100 bar  
 — : 10 bar  
 — : 1 bar

**Fig. 6-2-13-2**  
 $\text{AlO}_2\text{H}_3(1)$ 系の反応速度定数-2

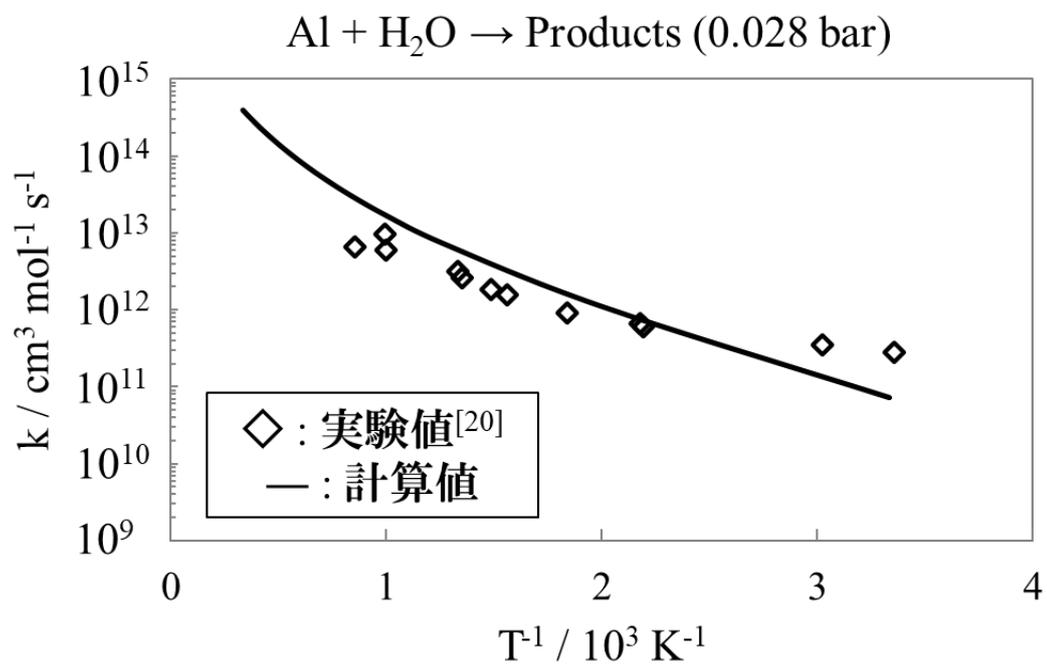


Fig. 6-3-1  
反応速度定数比較

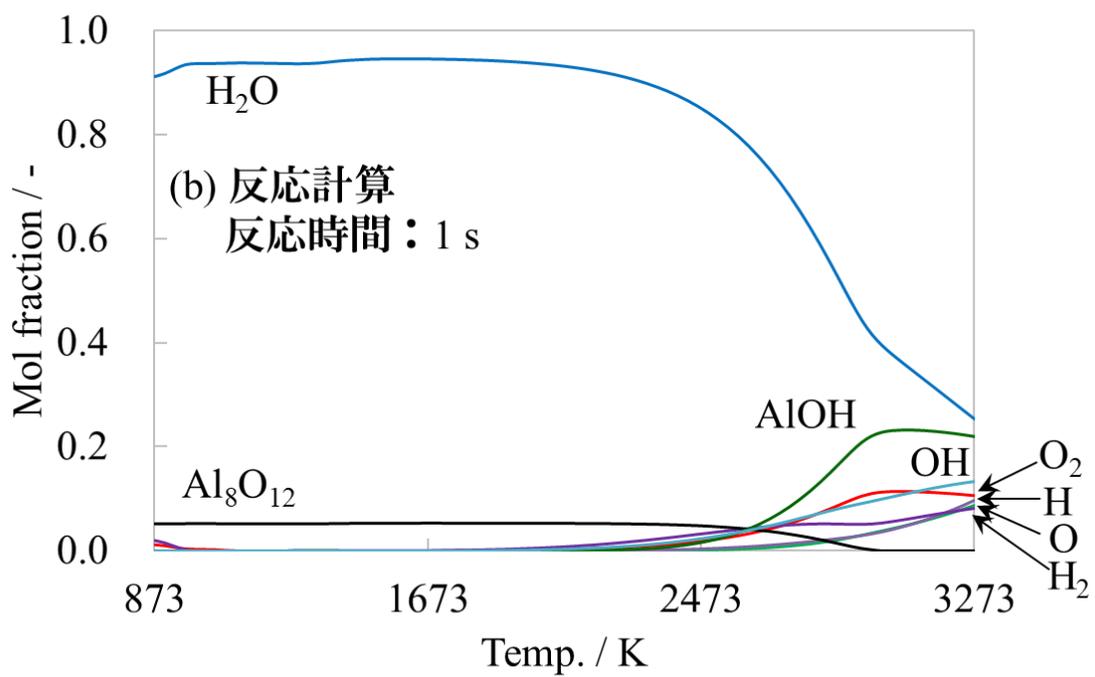
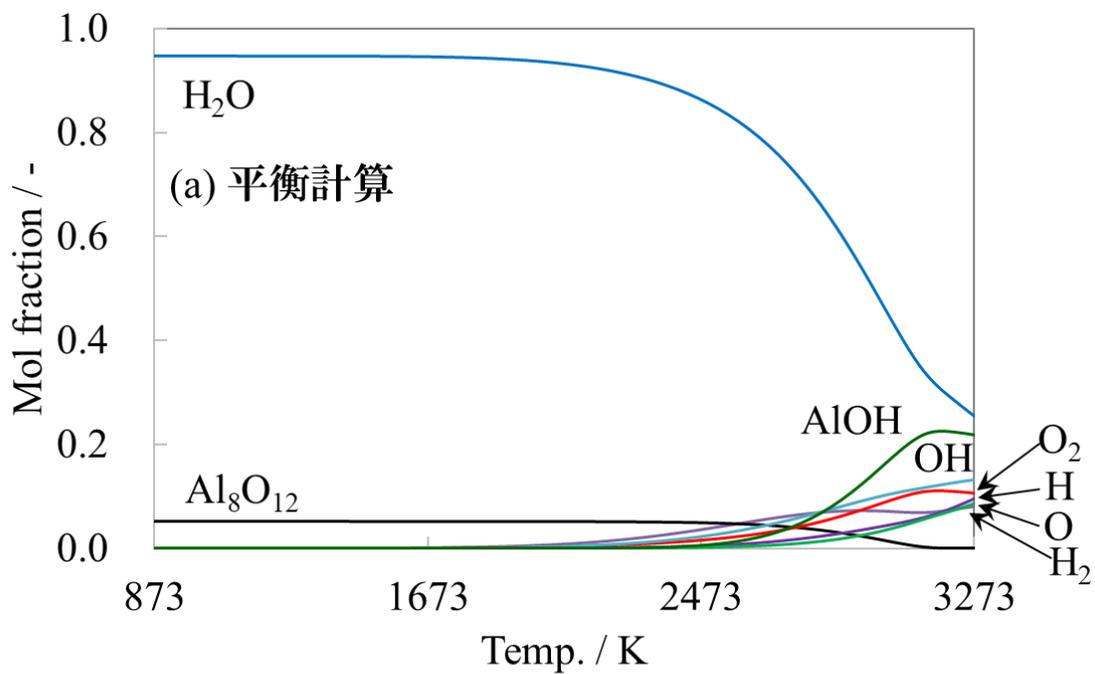


Fig. 6-4-1-1  
 反応物組成の温度変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.75 : 2.25)

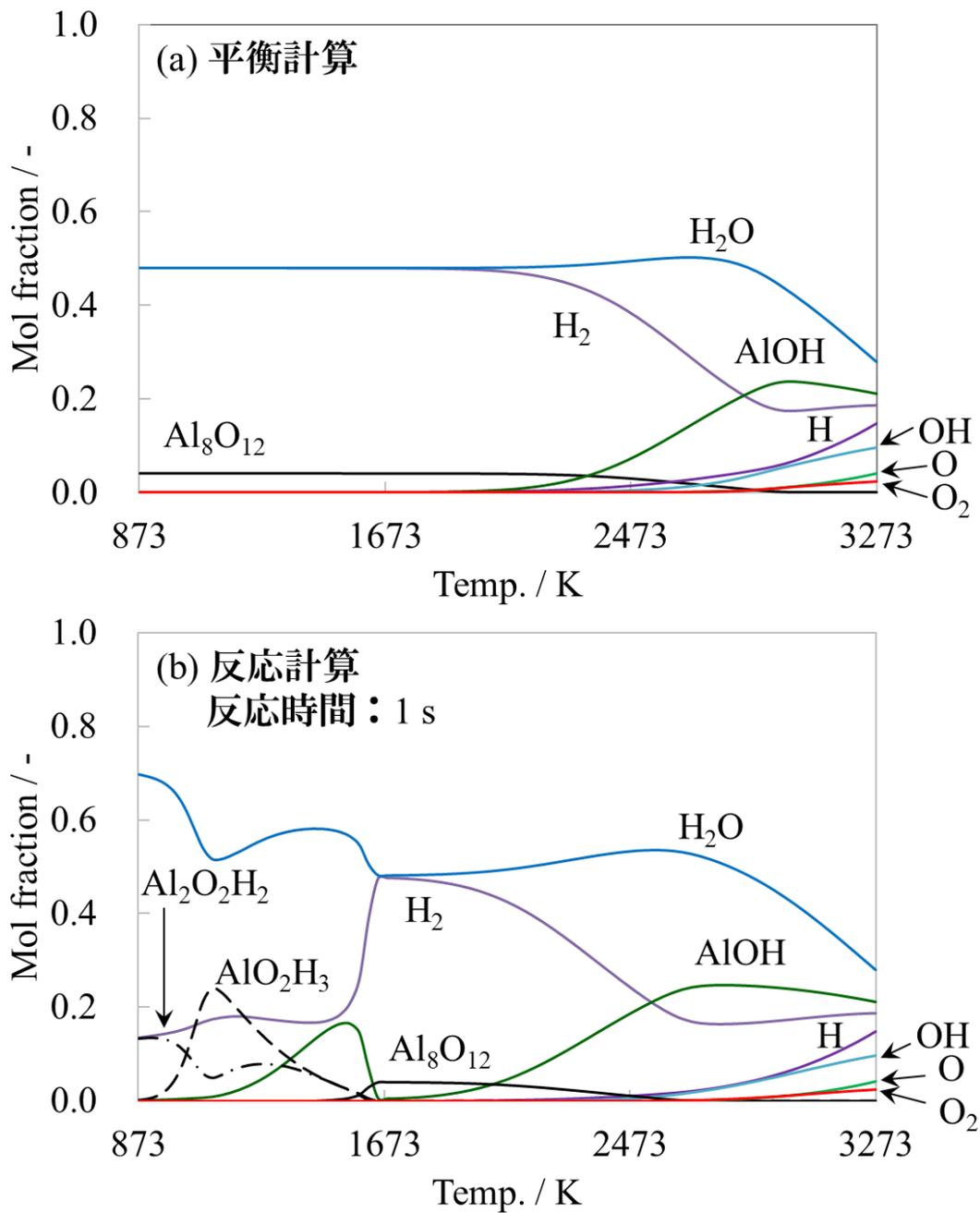


Fig. 6-4-1-2  
 反応物組成の温度変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0 : 3)

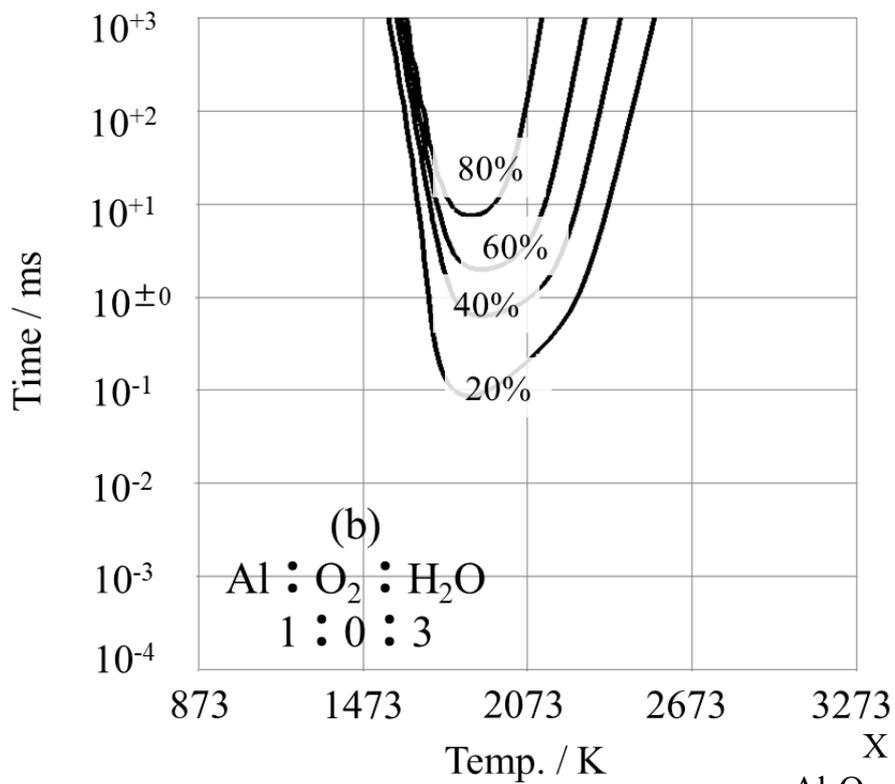
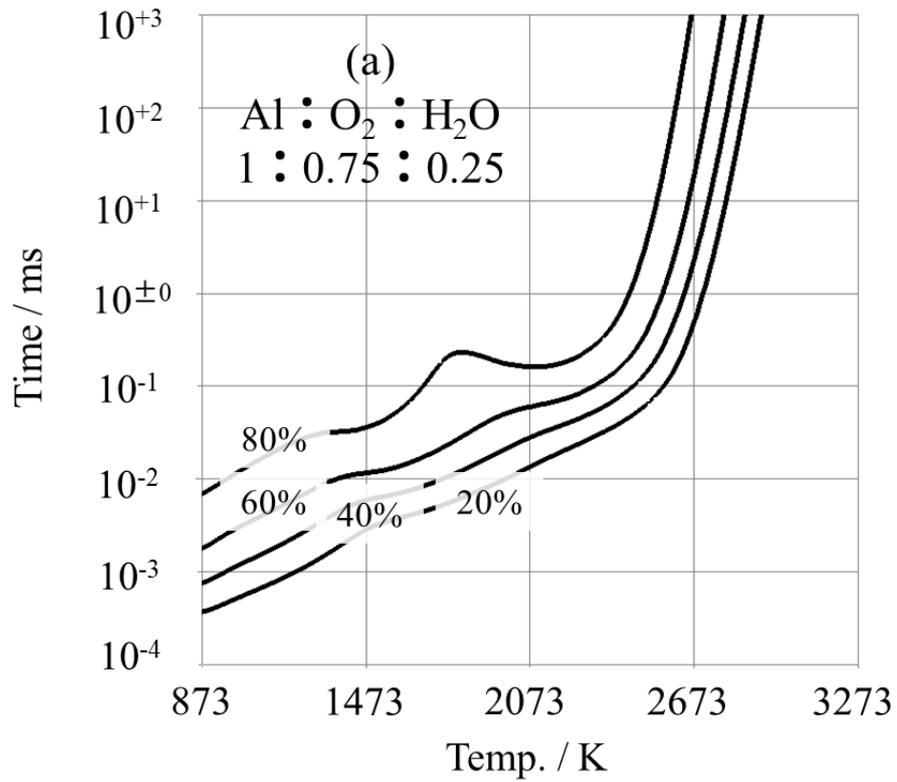


Fig. 6-4-2-1  
各種ガス条件における Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> 生成

X atm%  
Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>へ変換した  
Alの割合

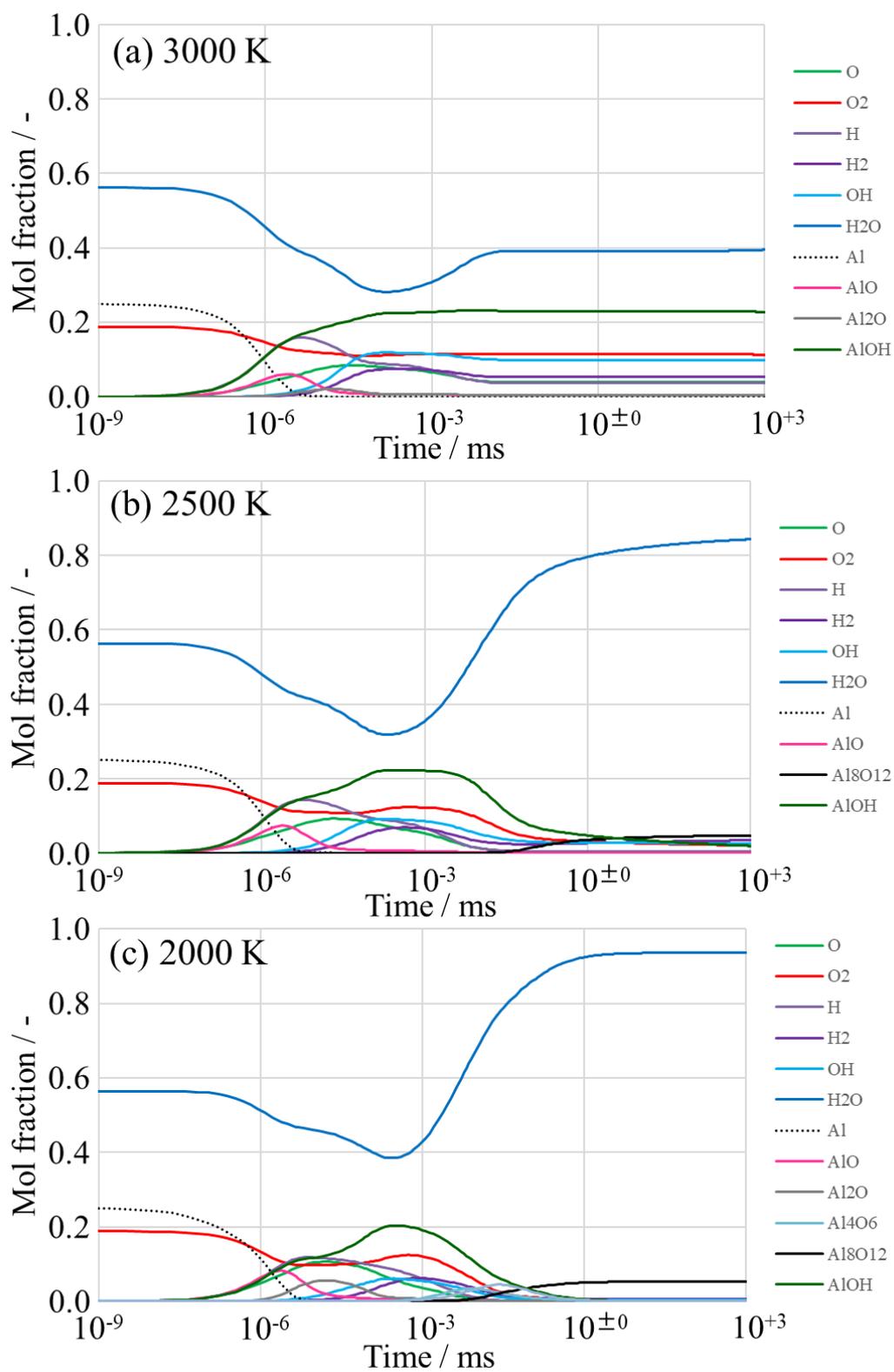


Fig. 6-4-3-1  
 反応物組成の時間変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.75 : 2.25)

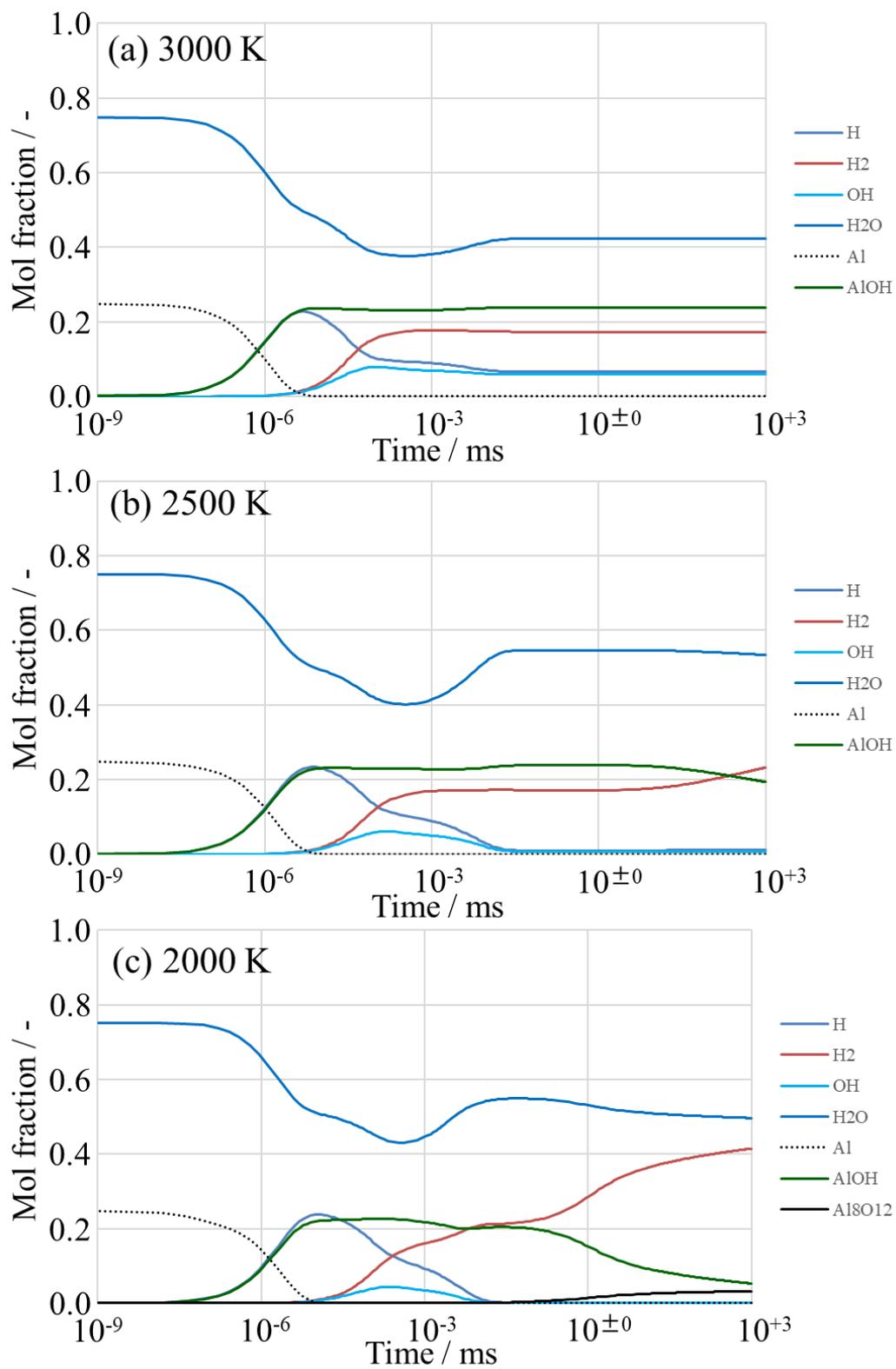


Fig. 6-4-3-2  
 反応物組成の時間変化  
 (Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0 : 3)

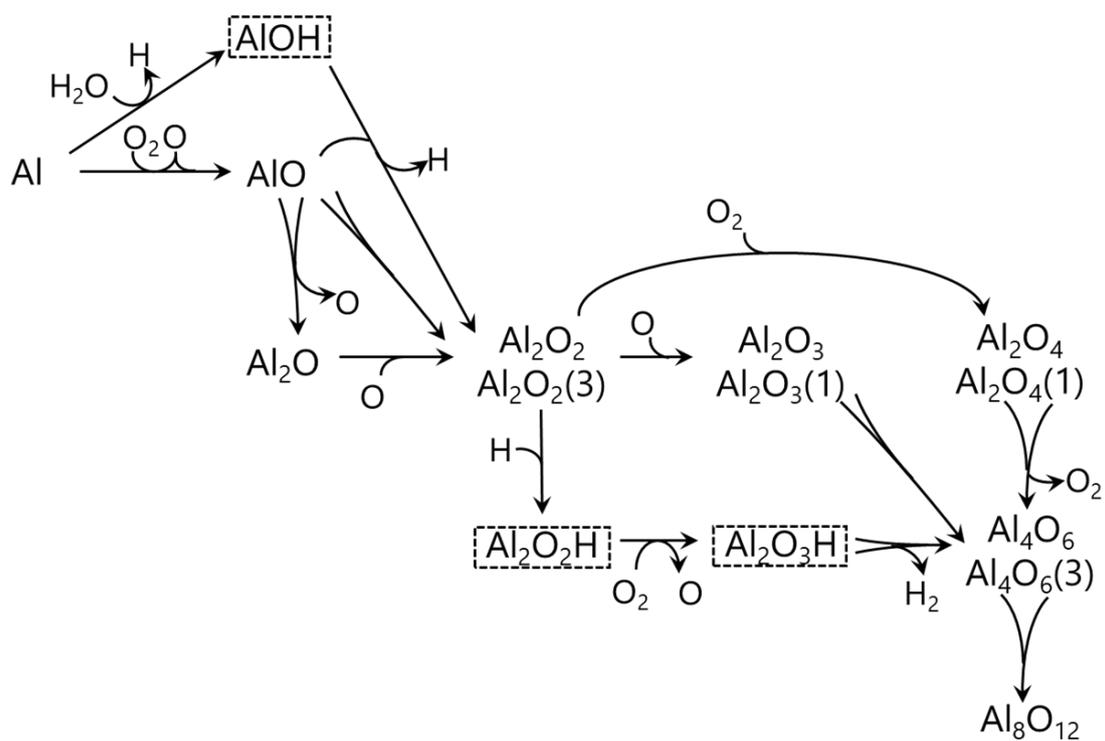


Fig. 6-4-3-3  
 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における反応経路  
 (Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.75 : 2.25)

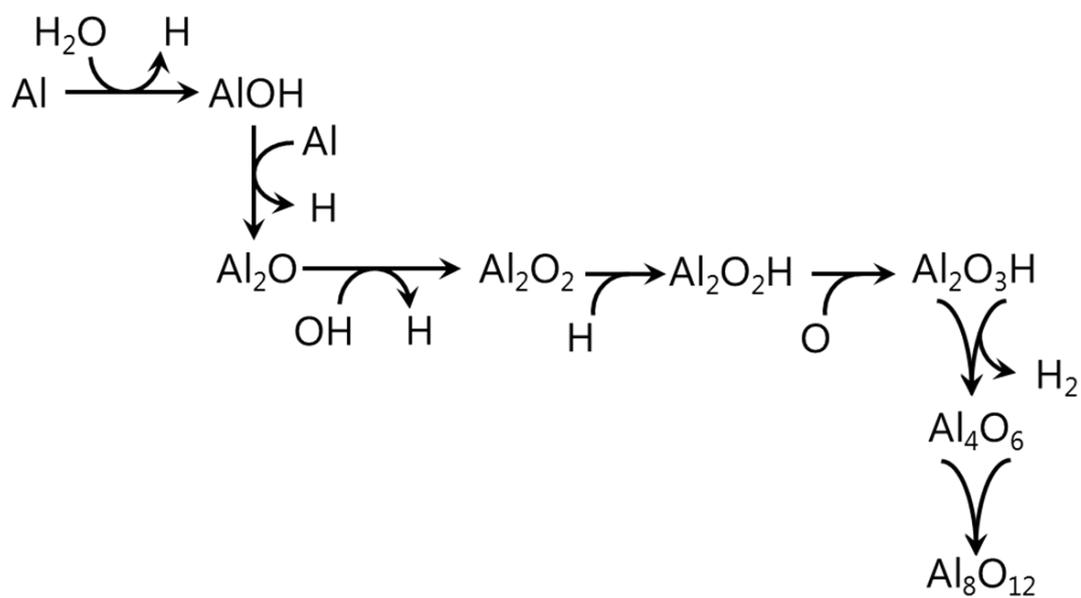


Fig. 6-4-3-4  
 Al/H<sub>2</sub>O 反応系における反応経路  
 (Al : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0 : 3)

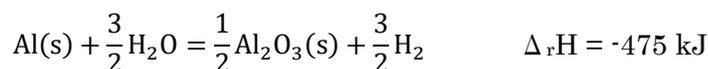
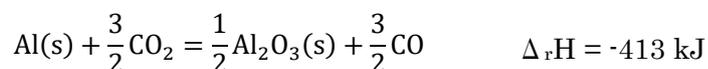
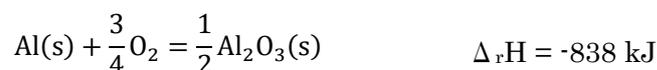
## 第7章 計算流体力学

本章では構築した詳細化学反応モデルを CFD へ適用した結果について記載する。

### 7-1 風洞中におけるアルミニウム 1 粒子燃焼

CFD に用いた計算メッシュの概要を Fig. 7-1-1 に示す。また計算空間の寸法および境界条件を Fig. 7-1-2 に示す。計算空間は円筒形(直径 1400  $\mu\text{m}$  × 長さ 1200  $\mu\text{m}$ )とし、おおよそ中心にアルミニウム粒子(直径 10  $\mu\text{m}$ )を固定・配置した。酸化剤入り口からは各種酸化剤 ( $\text{O}_2$  or  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$ )を 30 cm/s(粒子の推定対気速度を考慮)、373 K(水の沸点を考慮)で吐出した。アルミニウム粒子表面からはアルミニウム蒸気 Al を  $3.109 \times 10^{-9}$  kg/s(10  $\mu\text{m}$  のアルミニウム粒子燃焼時間から逆算)、2800 K(アルミニウム沸点を考慮)で吐出した。またその他の境界は系が開放空間になるよう適宜設定した。計算空間について中心軸を通る 4 回回転対称を仮定し風洞全体のうち 1/4 のみを計算対象としている。計算メッシュはすべてヘキサメッシュにて作成した。計算は極めて安定しており 1 ケースあたり 1 日ほどで収束に至った。

始めに計算の結果得られた粒子周辺の温度分布を Fig. 7-1-3 に示す。酸化剤が  $\text{O}_2$  である場合と  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  である場合とで大きく異なっていることがわかる。これは、下記反応式の通り酸化剤が  $\text{O}_2$  である場合と比べて  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  である場合は反応熱が小さいことと  $\text{CO} \cdot \text{H}_2$  が熱を持ち去ることが原因であり、妥当な挙動であると考えられる。また酸化剤が  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  である場合の火炎最高温度が 2773 K 程度であり吐出された Al の温度から変化していないことがわかる。酸化剤温度に依存するところはあるが、これは酸化剤が  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  である場合高温にならないと着火しにくいことおよび輝炎を維持しにくいこと [32,45,69,125]を表していると考えられる。



次に計算の結果得られた粒子周辺の主な燃焼生成物分布を Fig. 7-1-4( $\text{O}_2$ )、Fig. 7-1-5( $\text{CO}_2$ )、Fig. 7-1-6( $\text{H}_2\text{O}$ )に示す。各化学種の質量分率に応じて色づけをおこなっているが、化学種ごとにもっとも高かった質量分率を赤としているためあくまで相対的な表示となっている。酸化剤が  $\text{O}_2$  および  $\text{CO}_2$  の場合、 $\text{Al}_4\text{O}_6$  や  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  はアルミニウム粒子表面から 10  $\mu\text{m}$  程離れた場所から生成し始め 20  $\mu\text{m}$  程離れた場所にて最大濃度となっていることがわかる。これは  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成に必要な反応時間が経過したためであると言うよりも、Fig.

7-1-3 との比較から温度が低下したことが直接の原因である。すなわち酸化アルミニウムの凝縮を表しており妥当な挙動であると考えられる。酸化剤が  $\text{H}_2\text{O}$  の場合アルミニウム粒子からより遠方にて  $\text{Al}_4\text{O}_6$  や  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成するようになることがわかる。これは 6-4-1 で記載したように  $\text{AlOH}$  生成によって  $\text{Al}_4\text{O}_6$  や  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成が妨げられることが原因であり妥当な挙動であると考えられる。このように生成される  $\text{Al}_4\text{O}_6$  や  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ 、すなわち微小な酸化アルミニウムが実験上では輝炎として確認されていると推測される。空気中のデータではあるが、粒子径と輝炎径との関係<sup>7)</sup>を単純に外挿すると直径  $10\ \mu\text{m}$  のアルミニウム粒子の輝炎は直径  $30\ \mu\text{m}$  ~ 直径  $50\ \mu\text{m}$  となるのが妥当であると推定することができる。計算中の  $\text{Al}_4\text{O}_6$  や  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成場所も、いずれのケースであってもおおよそ直径  $30\ \mu\text{m}$  であることから現実の輝炎形成を再現できていると評価することができる。

また構築した詳細化学反応モデルについて第 5 章・第 6 章にて「 $\text{O}_2$  が不十分かつ反応温度が低い場合に  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  以外の化学種が残留しうる」と評価したが、本検討において  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  以外の化学種は残留していなかった。これは、 $\text{Al}$  吐出温度や反応熱や  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成熱などによって、 $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成するのに十分な時間反応温度が自発的に高温に保たれたことが原因と考えられる。そのため「 $\text{O}_2$  が不十分かつ反応温度が低い場合」に該当するのはよほどの  $\text{Al}$  希薄条件および着火直後くらいであり、アルミニウム粒子燃焼におけるおおよそ実用的な反応条件において構築した詳細化学反応モデルは現実的な挙動を示すと評価することができる。

## 7-2 火炎中におけるアルミニウム粉末燃焼

CFD に用いた計算メッシュの概要を Fig. 7-2-1 に示す。また計算空間の寸法および境界条件を Fig. 7-2-2 に示す。計算空間は円筒形(直径  $1.0\ \text{m}$  × 長さ  $1.5\ \text{m}$ )とし、3 重バーナーを想定して中心から同心円状にアルミニウム粉末 +  $\text{O}_2$ 、LPG、 $\text{O}_2$  と吐出するようにした。またその他の境界は系が開放空間になるよう適宜設定した。計算メッシュはすべてヘキサメッシュにて作成した。 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$  反応系を含まない部分的な詳細化学反応モデルであれば、計算は極めて安定しており 1 ケースあたり数日あれば収束に至った。 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$  反応系を含む完全な詳細化学反応モデルの場合、計算は不安定性を増し収束に至るまでに 1 ケースあたり数週間ほどかかった。改善方法としては燃焼場への影響力が小さい反応経路・化学種を削減するリダクションが考えられる。

計算の結果得られた火炎の温度分布を Fig. 7-2-3 に、主な燃焼生成物分布を Fig. 7-2-4 に示す。Fig. 7-2-4 は各化学種の質量分率に応じて色づけをおこなっているが、化学種ごとにもっとも高かった質量分率を赤としているためあくまで相対的な表示となっている。吐出したアルミニウム粉末は全量がほぼ瞬時に蒸発し  $\text{Al}$  へと変化した。また Outlet まで到達した  $\text{Al}$  関連の化学種は  $\text{Al}_4\text{O}_6$ ・ $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  のみであった。このうち  $\text{Al}_4\text{O}_6$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  は流速に対して計算空間が狭すぎて  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化する前に Outlet へ到達したのであって、6-4-2 で記載したように、反応が進行しなかったために系内に残留したわけではないと考え

られる。また  $\text{Al}_4\text{O}_6 \cdot \text{Al}_8\text{O}_{12}$  の生成タイミングが 2 つあるが、火炎中心部においてはアルミニウム粉末と共に豊富な  $\text{O}_2$  が吐出されていることが、火炎終端部においては  $\text{AlOH}$  から生成した  $\text{AlO}_2\text{H}$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$  が温度の低下に伴って  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  へ変化することが、それぞれ原因と考えられる。その他得られた計算結果はおおむね妥当であると考えている。

### 7-3 結論

本章でおこなったこと・判明したことは以下の通りである。

- ・風洞中における直径 10  $\mu\text{m}$  のアルミニウム 1 粒子の燃焼について CFD を実施した。酸化剤が  $\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  いずれの場合においても妥当な場所に輝炎が生成することを確認した。第 5 章・第 6 章において「 $\text{O}_2$  が不十分かつ反応温度が低い場合」の反応挙動に改善の余地があると評価したが、本検討条件では非現実的な反応挙動を確認できなかった。そのため構築した詳細化学反応モデルはアルミニウム粒子燃焼におけるおおよその実用的な反応条件において現実的な反応挙動を示すと評価することができた。
- ・火炎中における直径 1  $\mu\text{m}$  アルミニウム粉末の燃焼について CFD を実施した。 $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$  反応系を除く部分的な詳細化学反応モデルを用いた場合は極めて安定した計算が可能であった。一方で  $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$  反応系まで含む完全な詳細化学反応モデルを用いた場合は収束まで至ったものの計算が不安定であったため改善の余地があると判明した。また得られた計算結果はおおむね妥当であると考えられた。

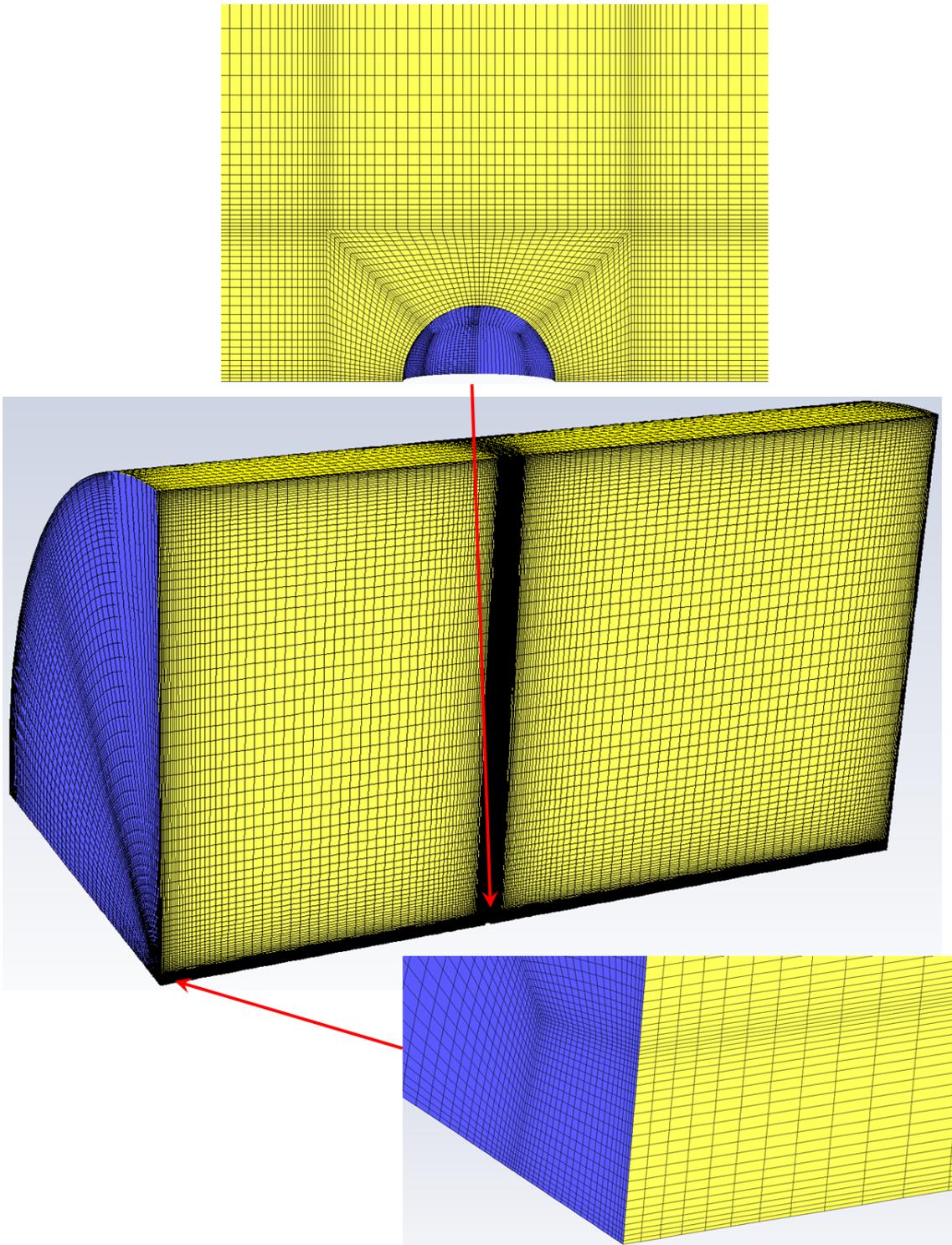


Fig. 7-1-1  
計算メッシュ外観

酸化剤入口

Velocity inlet: 30 cm/s

Temperature: 373 K

Species: O<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O

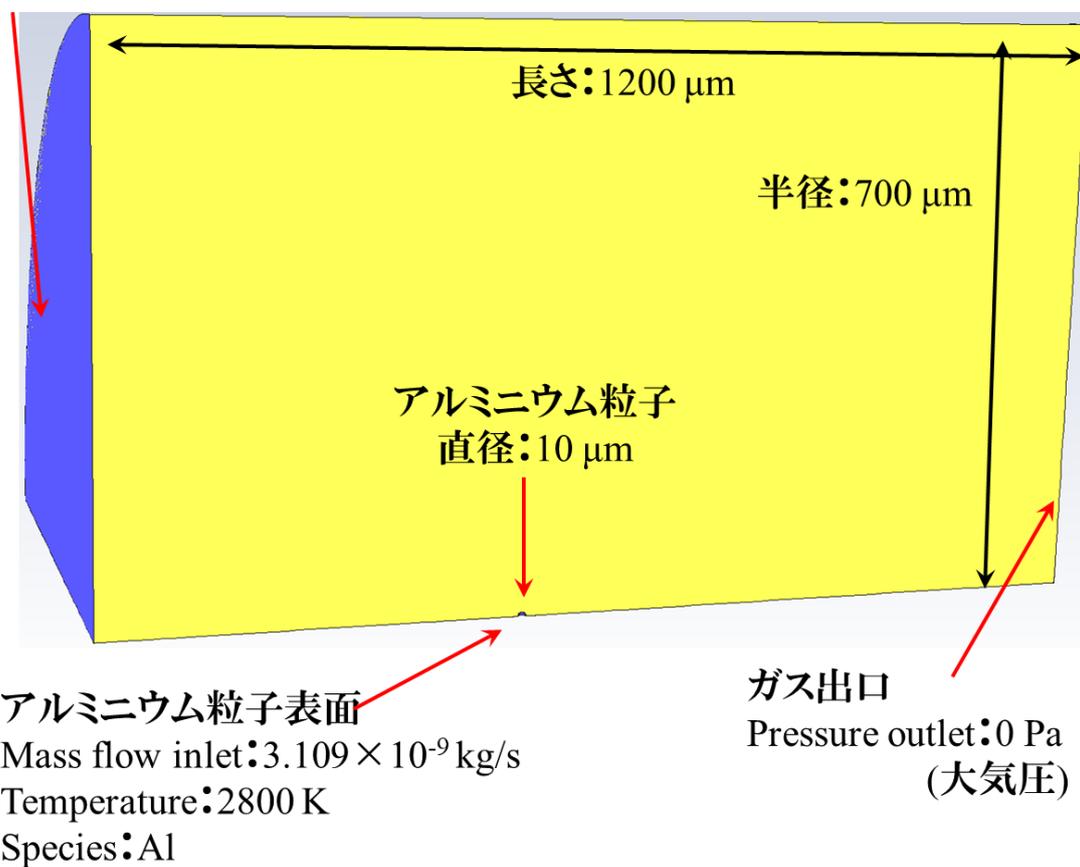


Fig. 7-1-2  
計算空間寸法と境界条件

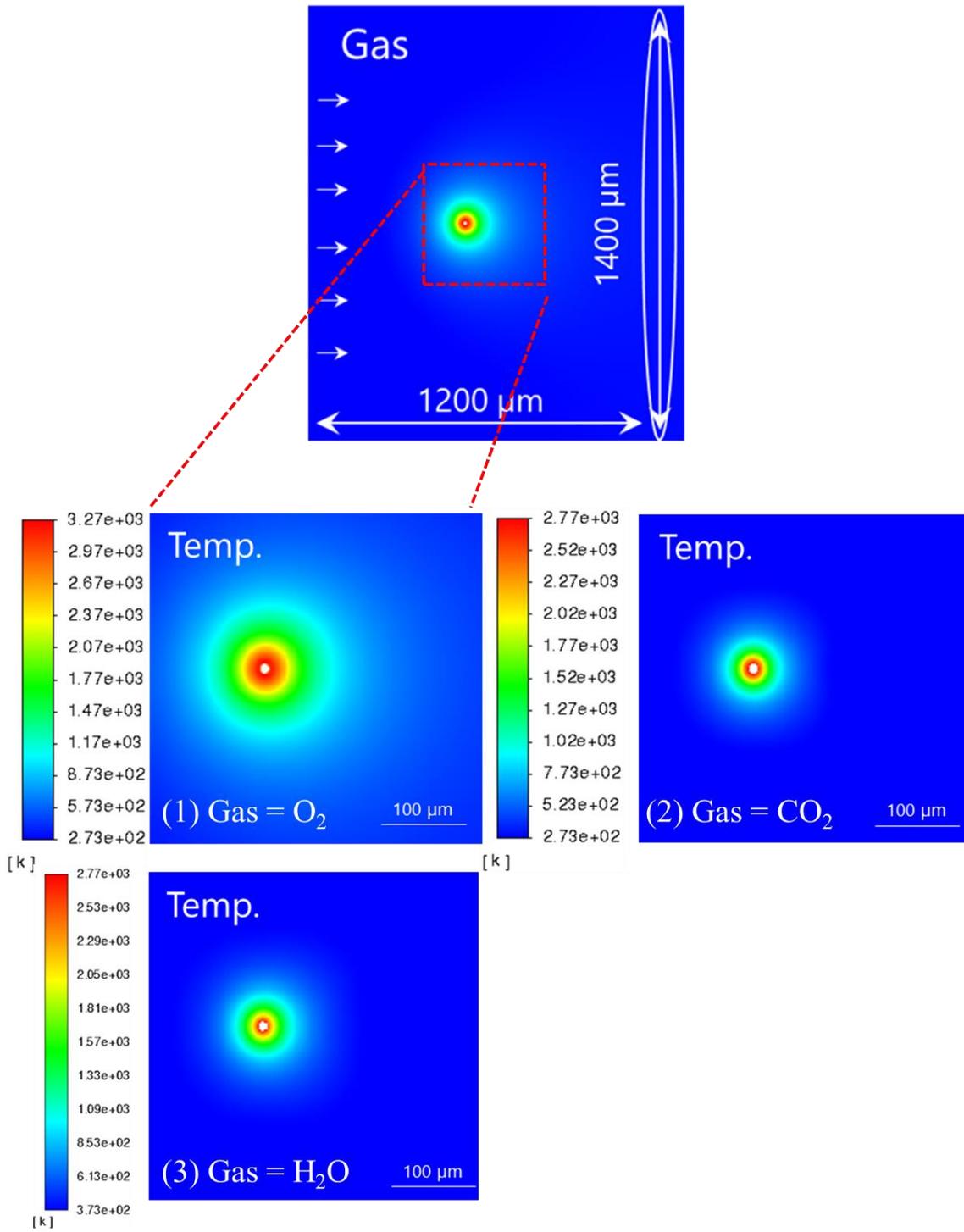


Fig. 7-1-3  
アルミニウム粒子周辺温度分布

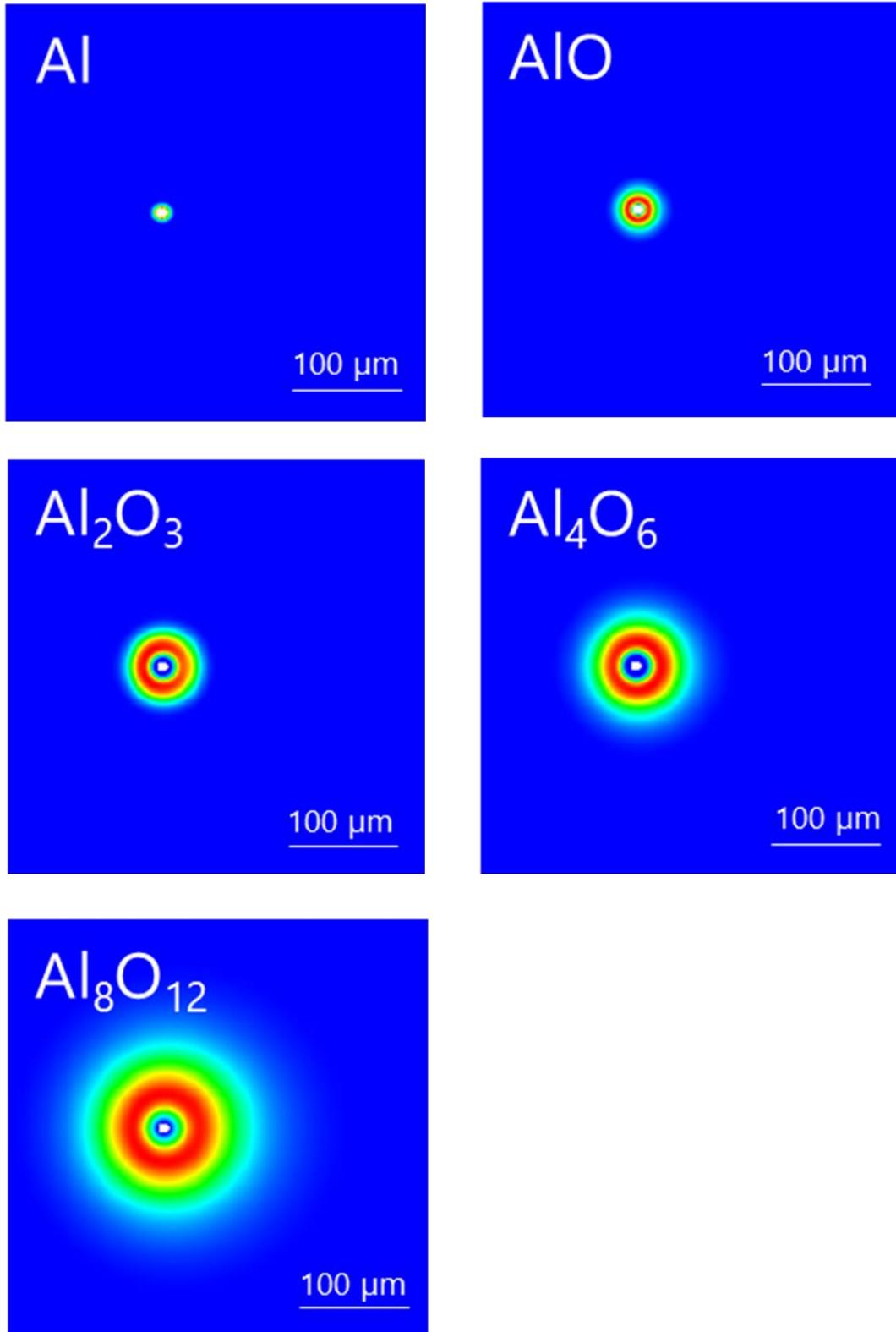


Fig. 7-1-4  
O<sub>2</sub> 雰囲気下での Al 燃焼主中間生成物

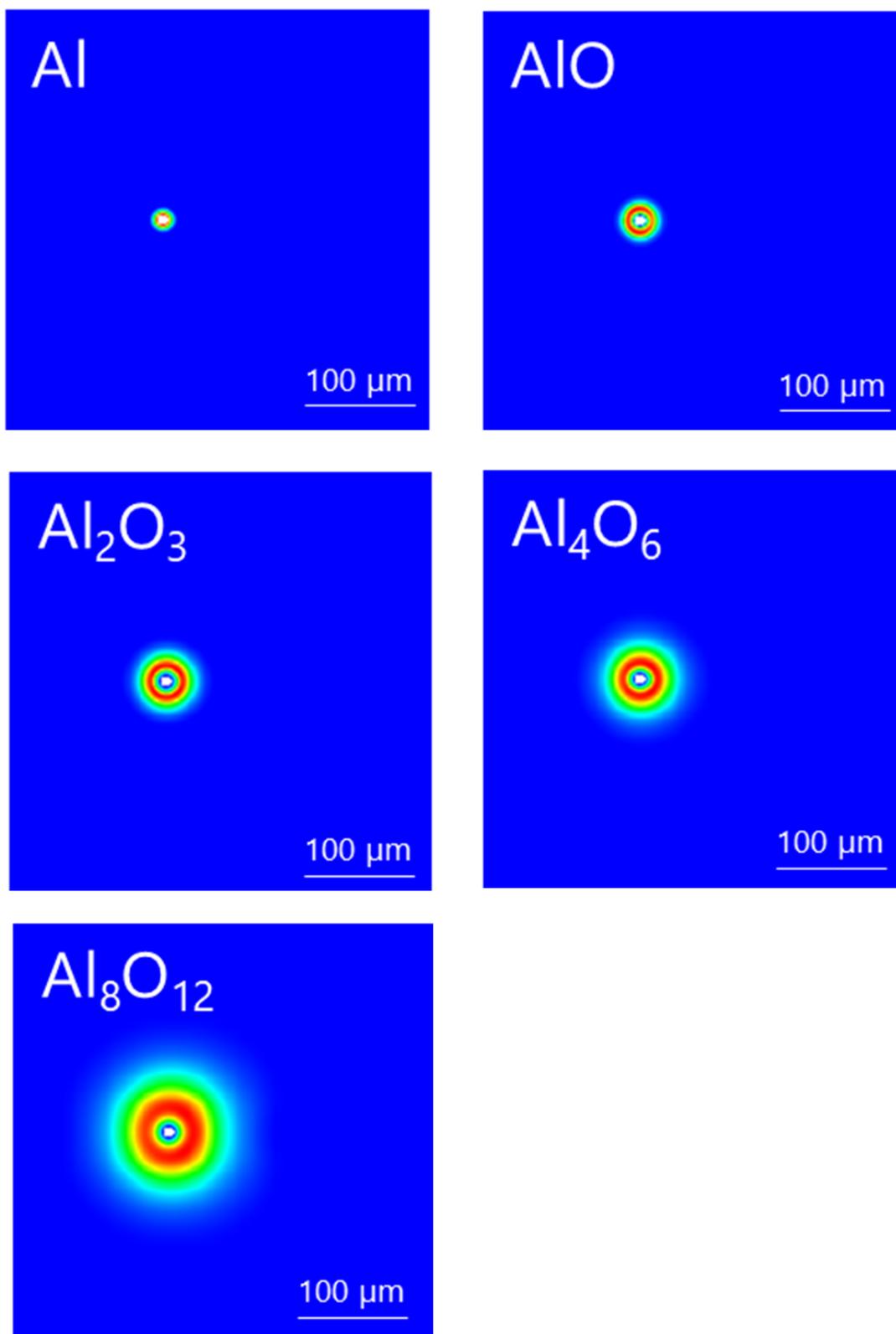


Fig. 7-1-5  
CO<sub>2</sub> 雰囲気下での Al 燃焼主中間生成物

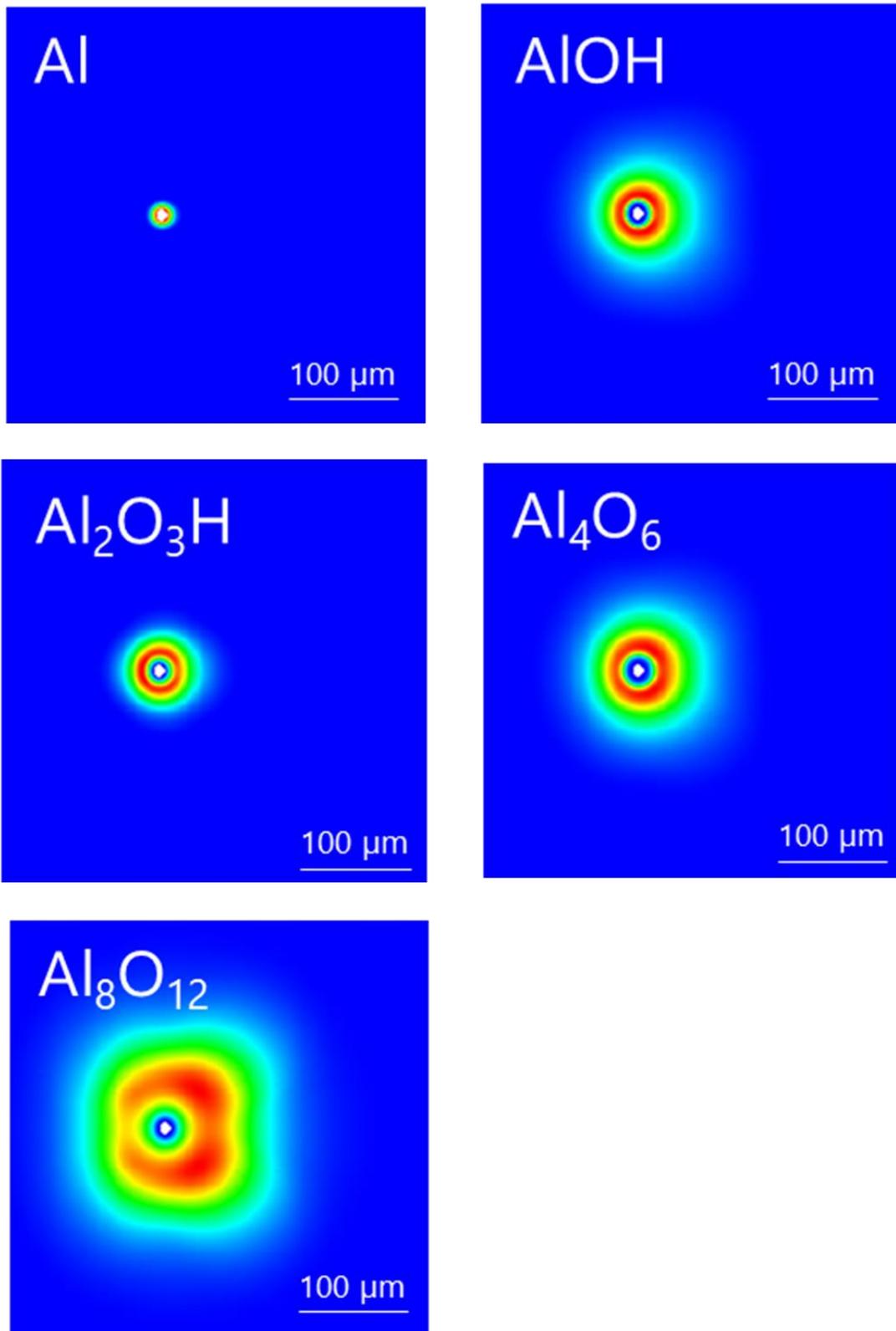


Fig. 7-1-6  
H<sub>2</sub>O 雰囲気下での Al 燃焼主中間生成物

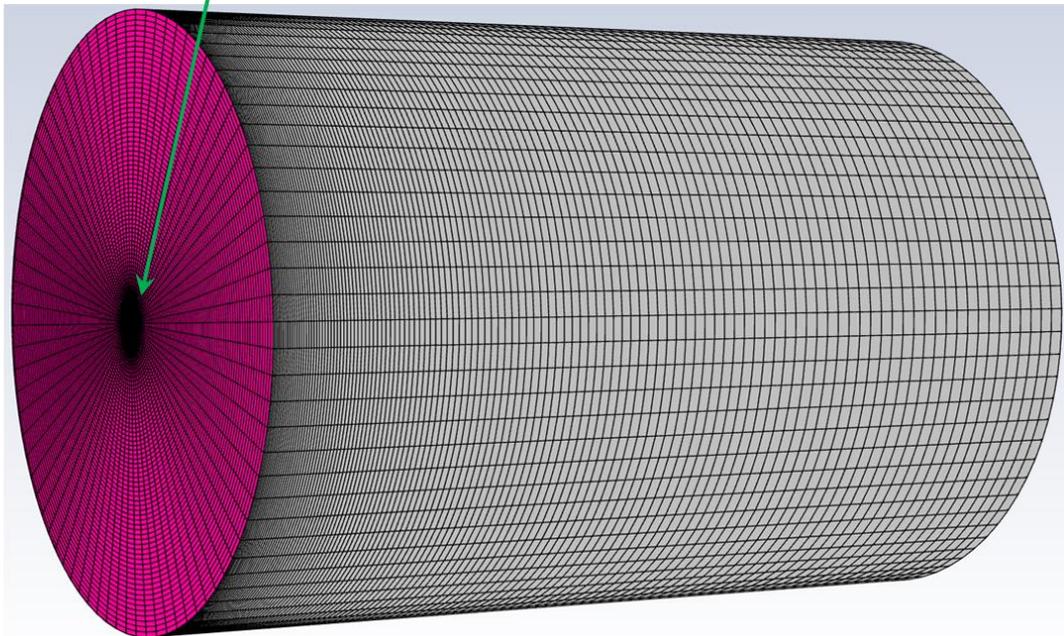
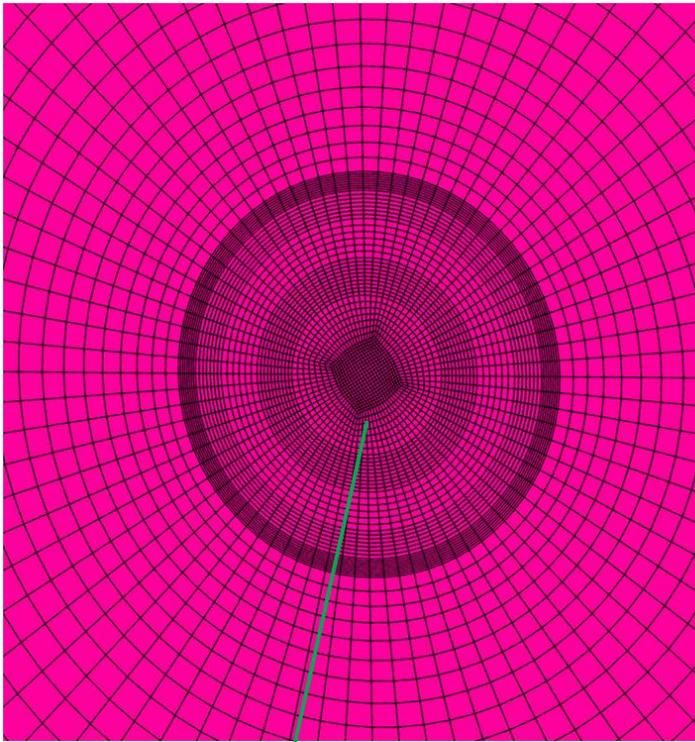


Fig. 7-2-1  
計算メッシュ外観

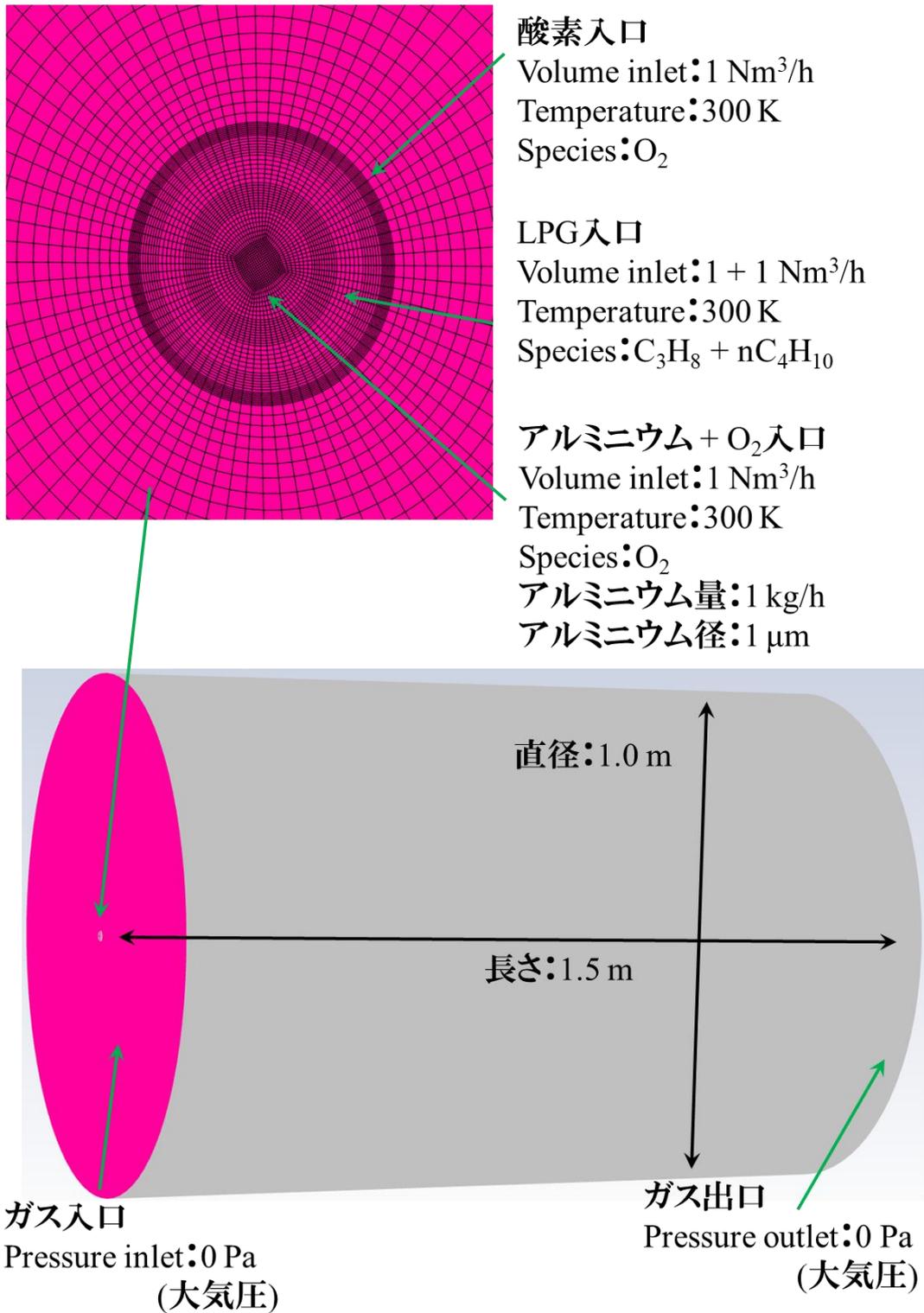


Fig. 7-2-2  
 計算空間寸法と境界条件

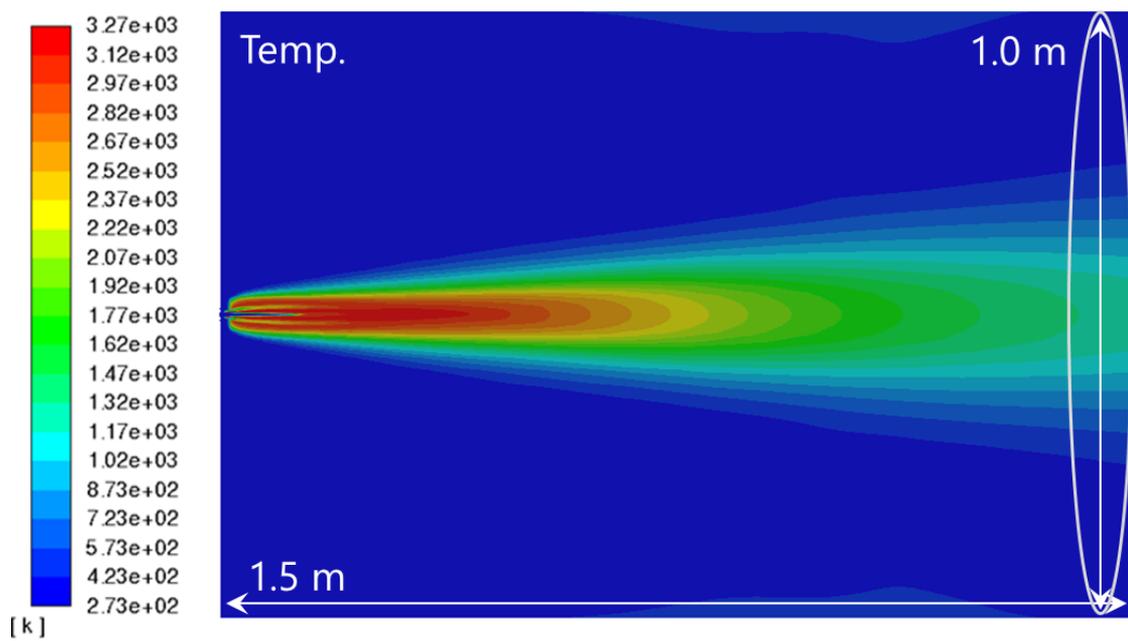


Fig. 7-2-3  
 燃焼火炎の温度分布

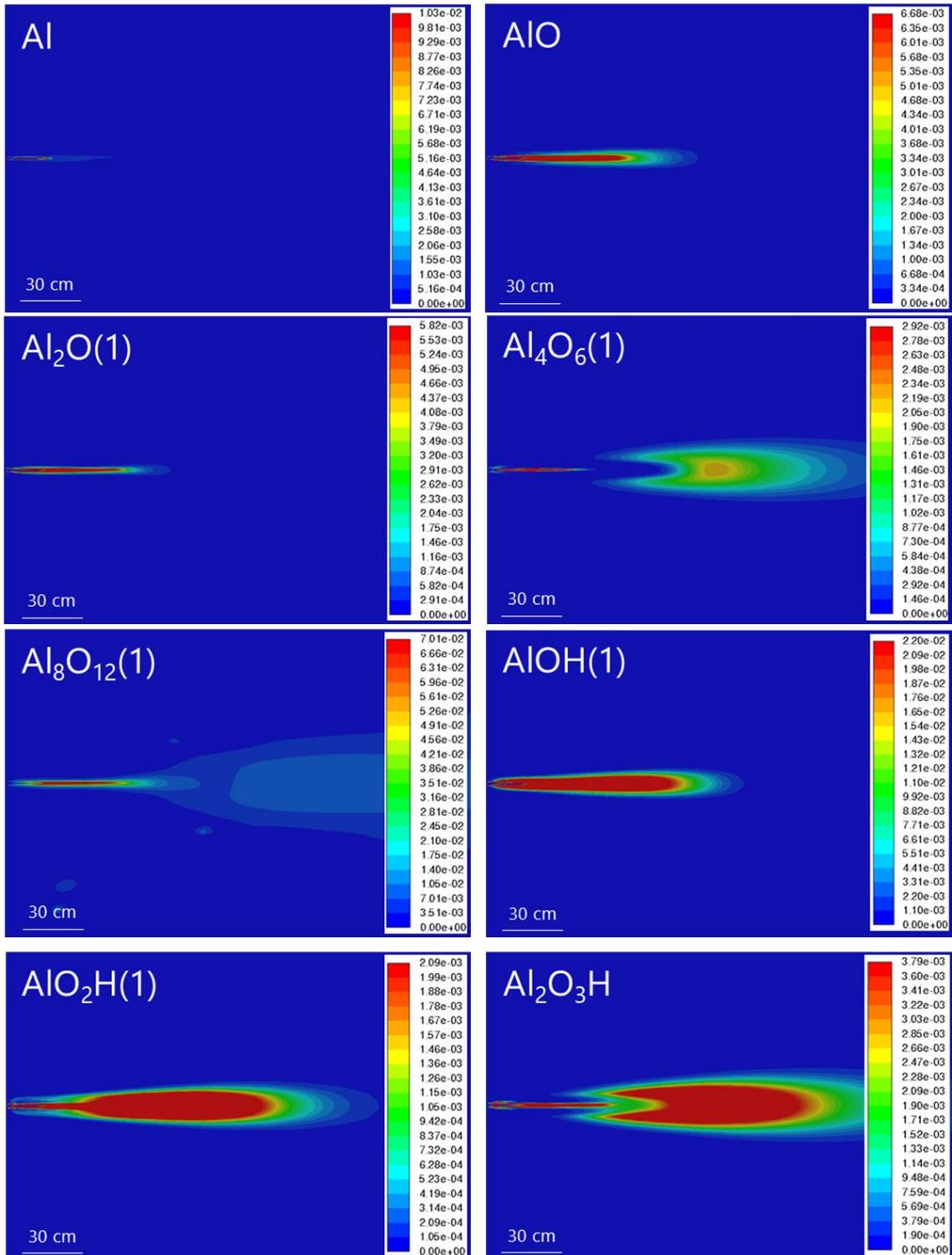


Fig. 7-2-4  
 燃焼火炎中の主生成物分布



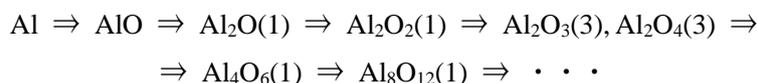
## 第 8 章 総括

---

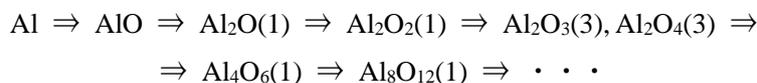
本章では本研究について総括する。

本研究は、アルミニウム燃焼による酸化アルミニウム製造へ適用すべく、量子化学計算に基づいてアルミニウム酸化反応素過程の探索をおこない任意の反応温度・圧力における各素反応の反応速度定数を網羅的に算出したユニバーサルな詳細化学反応モデルを構築することを目的とした。

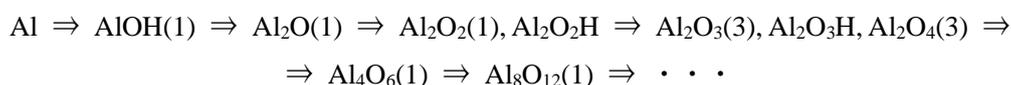
第 4 章では、量子化学計算を活用して  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $x = 1 \sim 2, y = 0 \sim 3$ ) および  $\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  に関する反応ダイアグラムを構築し、反応速度理論を適用することで各素反応の反応速度定数を算出し、修正 Arrhenius 式へフィッティングして Chemkin 形式へまとめることで  $\text{Al}/\text{O}_2$  反応系についての詳細化学反応モデルを構築した。算出した反応速度定数のうち実験値の測定されている  $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$ ,  $\text{AlO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$  について比較をおこない良く一致していることを確認した。また反応計算によって、平衡計算による反応生成物組成との比較および  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成時間の観点から、構築した詳細化学反応モデルは現実的な反応挙動を示すと評価することができた。さらに反応エネルギーおよび反応生成物の多寡・各素反応の ROP に基づき、 $\text{Al}$  と  $\text{O}_2$  とが反応して  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成する下記の反応経路を推定することができた。



第 5 章では、量子化学計算を活用して  $\text{Al}_x\text{CO}_y$  ( $x = 1 \sim 2, y = 1 \sim 4$ ) に関する反応ダイアグラムを構築し、反応速度理論を適用することで各素反応の反応速度定数を算出し、修正 Arrhenius 式へフィッティングして Chemkin 形式へまとめることで  $\text{Al}/\text{CO}_2$  反応系についての詳細化学反応モデルを構築した。算出した反応速度定数のうち実験値の測定されている  $\text{Al} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Products}$  について比較をおこない良く一致していることを確認した。また反応計算によって、平衡計算による反応生成物組成との比較および  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  生成時間の観点から、 $\text{O}_2$  不足かつ反応温度が低い条件を除き、構築した詳細化学反応モデルは現実的な反応挙動を示すと評価することができた。さらに反応エネルギーおよび反応生成物の多寡・各素反応の ROP に基づき、 $\text{Al}$  と  $\text{CO}_2$  とが反応して  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  が生成する下記の反応経路を推定することができた。開始反応が  $\text{Al} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{CO}$  となりえることと  $\text{O}$  供給源が  $\text{CO}_2$  となりえることを除き、 $\text{Al}$  と  $\text{O}_2$  との反応経路と同等であった。



第 6 章では、量子化学計算を活用して  $Al_xO_yH_z$  ( $x = 1 \sim 2$ ,  $y = 1 \sim 4$ ,  $z = 1 \sim 2$ ) および  $AlO_2H_3$  に関する反応ダイアグラムを構築し、反応速度理論を適用することで各素反応の反応速度定数を算出し、修正 Arrhenius 式へフィッティングして Chemkin 形式へまとめることで  $Al/H_2O$  反応系についての詳細化学反応モデルを構築した。算出した反応速度定数のうち実験値の測定されている  $Al + H_2O \rightarrow Products$  について比較をおこない良く一致していることを確認した。また反応計算によって、平衡計算による反応生成物組成との比較および  $Al_8O_{12}$  生成時間の観点から、 $O_2$  不足かつ反応温度が低い条件を除き、構築した詳細化学反応モデルは現実的な反応挙動を示すと評価することができた。さらに反応エネルギーおよび反応生成物の多寡・各素反応の ROP に基づき、 $Al$  と  $H_2O$  とが反応して  $Al_8O_{12}$  が生成する下記の反応経路を推定することができた。開始反応が  $Al + H_2O \rightarrow AlOH(1) + H$  となりえることと  $O$  供給源が  $H_2O/OH$  となりえることが主な違いであった。



第 7 章では構築した詳細化学反応モデルを CFD へ適用しその実用性(計算時間・計算安定性など)を評価した。 $Al/H_2O$  反応系の詳細化学反応モデルが計算不安定性を増し計算時間を増大させることがわかったが、収束して得られた最終的な計算結果においては現実的な反応挙動を示すと評価することができた。また第 5 章・第 6 章において「 $O_2$  不足かつ反応温度が低い場合」の反応挙動に改善の余地があると評価したが、CFD では非現実的な反応挙動を確認できなかったことから、構築した詳細化学反応モデルはおおよそその実用的な反応条件において現実的な反応挙動を示すと評価することができた。

## 参考文献

- 
- 
- [1] André Zimmer, The effect of cooling rate in thermally sprayed alumina, *J. Ceram. Process Res.*, 11, (2010)221-224
- [2] Amol B. Rahane, Mrinalini D. Deshpande, Vijay Kumar, Structural and Electronic Properties of  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$  Clusters with  $n = 1-10$  from First Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C*, 115, (2011)18111-18121
- [3] Rong Li, Longjiu Cheng, Structural determination of  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$  ( $n = 1-7$ ) clusters based on density functional calculation, *Comput. Theor. Chem.*, 996, (2012)125-131
- [4] David Gobrecht, Leen Decin, Sergio Cristallo, Stefan T. Bromley, A global optimisation study of the low-lying isomers of the alumina octomer  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8$ , *Chem. Phys. Lett.*, 711, (2018)138-147
- [5] 郷 龍夫, 本多 宗高, 加藤 邦夫, 炎溶射装置における固体粒子の熔融球状化現象の解析, *化学工学論文集*, 21, (1995)648-656
- [6] Shinnosuke Ishizuka, Yuki Kimura, Tomoya Yamazaki, Tetsuya Hama, Naoki Watanabe, Akira Kouchi, Two-Step Process in Homogeneous Nucleation of Alumina in Supersaturated Vapor, *Chem. Mater.*, 28, (2016)8735-8741
- [7] V. V. Karasev, A. A. Onishchuk, S. A. Khromova, O. G. Glotov, V. E. Zarko, E. A. Pilyugina, C. J. Tsai, Formation of Metal Oxide Nanoparticles in Combustion of Titanium and Aluminum Droplets, *Combust. Explos. Shock Waves*, 42, (2006)649-662
- [8] Dilip Srinivas Sundaram, Puneesh Puri, Vigor Yang, A general theory of ignition and combustion of nano- and micron-sized aluminum particles, *Combust. Flame*, 169, (2016)94-109
- [9] R. Lomba, S. Bernard, P. Gillard, C. Mounaïm-Rousselle, F. Halter, C. Chauveau, T. Tahtouh, O. Guézet, Comparison of combustion characteristics of magnesium and aluminum powders, *Combust. Sci. Tech.*, 188, (2016)1857-1877
- [10] P. Bucher, R. A. Yetter, F. L. Dryer, T. P. Parr, D. M. Hanson-Parr, PLIF species and radiometric temperature measurements of aluminum particle combustion in  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  oxidizers, and comparison with model calculations, *Symp. Int. Combust.*, 27, (1998)2421-2429
- [11] E. L. Dreizin, Effect of Phase Changes on Metal-Particle Combustion Processes, *Combust. Explos. Shock Waves*, 39, (2003)681-693
- [12] D. S. Sundaram, V. Yang, V. E. Zarko, Combustion of Nano Aluminum Particles (Review), *Combust. Explos. Shock Waves*, 51, (2015)175-196
- [13] Yi Chen, Daniel R. Guildenbecher, Kathryn N. G. Hoffmeister, Marcia A. Cooper,

- Howard L. Stauffacher, Michael S. Oliver, Ephraim B. Washburn, Study of aluminum particle combustion in solid propellant plumes using digital in-line holography and imaging pyrometry, *Combust. Flame*, 182, (2017)225-237
- [14] Ephraim B. Washburn, Matthew L. Gross, Sean T. Smith, S Balachandar, Fundamental Simulation of Aluminum Droplet Combustion, 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA 2010-6677, (2010)
- [15] M.W. Beckstead, A summary of aluminum combustion, RTO/VKI Special Course on Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion, RTO-EN-O23-5 (2002)1-46
- [16] Yuma Ohkura, Pratap M. Rao, Xiaolin Zheng, Flash ignition of Al nanoparticles: Mechanism and applications, *Combust. Flame*, 158, (2011)2544-2548
- [17] Chengdong Kong, Qiang Yao, Dan yu, Shuiqing Li, Combustion characteristics of well-dispersed aluminum nanoparticle streams in post flame environment, *Proc. Combust. Inst.*, 35, (2015)2479-2486
- [18] Dubi Adi Firmansyah, Kyle Sullivan, Kwang-Sung Lee, Yong Ho Kim, Riyan Zahaf, Michael R. Zachariah, Donggeun Lee, Microstructural Behavior of the Alumina shell and Aluminum Core Before and After Melting of Aluminum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 116, (2012)404-411
- [19] P. Escot Bocanegra, D. Davidenko, V. Sarou-Kanian, C. Chauveau, I. Gökalp, Experimental and numerical studies on the burning of aluminum micro and nanoparticle clouds in air, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 34, (2010)299-307
- [20] Roy E. McClean, H. H. Nelson, Mark L. Campbell, Kinetics of the Reaction  $\text{Al}^{(2\text{P}^0)} + \text{H}_2\text{O}$  over an Extended temperature Range, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993)9673-9676
- [21] Nancy L. Garland, Kinetic Studies of Boron and Aluminum Species, Gas Phase Metal Reactions, (1992)73-91, Arthur Fontijn, Elsevier B. V.
- [22] Nancy L. Garland, C. H. Douglass, H. H. Nelson, Pressure and Temperature Dependence of the Kinetics of the Reaction  $\text{Al} + \text{CO}_2$ , *J. Phys. Chem.*, 96, (1992)8390-8394
- [23] James Servaites, Herman Krier, J. C. Melcher, R. L. Burton, Ignition and Combustion of Aluminum Particles in Shocked  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$  and  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  Mixtures, *Combust. Flame*, 125, (2001)1040-1054
- [24] Yong Tang, Chengdong Kong, Yichen Zong, Shuiqing Li, Jiankun Zhuo, Qiang Yao, Combustion of aluminum nanoparticle agglomerates: From mild oxidation to microexplosion, *Proc. Combust. Inst.*, 36, (2017)2325-2332
- [25] Carlo Badiola, Robert J. Gill, Edward L. Dreizin, Combustion characteristics of micron-sized aluminum particles in oxygenated environments, *Combust. Flame*, 158,

(2011)2064-2070

- [26] Yunchao Feng, Zhixun Xia, Liya Huang, Xiaoting Yan, Experimental investigation on the combustion characteristics of aluminum in air, *Acta Astronaut.*, 129, (2016)1-7
- [27] P. Bucher, R. A. Yetter, F. L. Dryer, T. P. Parr, D. M. Hanson-parr, E. P. Vicenzi, Flame structure measurement of single isolated aluminum particles burning in air, *Symp. Int. Combust.*, 26, (1996)1899-1908
- [28] Vladimir B. Storozhev, Alexander N. Yermakov, Activation of aluminum nanopowder combustion in water vapor by O<sub>2</sub> additions, *Combust. Flame*, 200, (2019)82-84
- [29] Ying Huang, Grant A. Risha, Vigor Yang, Richard A. Yetter, Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air, *Combust. Flame*, 156, (2009)5-13
- [30] Federica Franzoni, Massimo Milani, Luca Montorsi, Valeri Golovitchev, Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept, *Int. J. Hydrog. Energy*, 35, (2010)1548-1559
- [31] Vladimir B. Storozhev, Alexander N. Yermakov, Combustion of nano-sized aluminum particles in steam: Numerical modeling, *Combust. Flame*, 162, (2015)4129-4137
- [32] Yunlan Sun, Qichang Wang, Yuxin Wu, Baozhong Zhu, Jianfeng Pan, Numerical simulation of the combustion of nano-aluminum in carbon dioxide, *Acta Astronaut.*, 139, (2017)428-434
- [33] M. W. Beckstead, Y. Liang, K. V. Pudduppakkam, Numerical Simulation of Single Aluminum Particle Combustion (Review), *Combust. Explos. Shock Waves*, 41, (2005)622-638
- [34] E. L. Dreizin, Phase changes in metal combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, (2000)57-78
- [35] Travis Sikes, M. Sam Mannan, Eric L. Petersen, Laminar flame speeds of nano-aluminum/methane hybrid mixtures, *Combust. Flame*, 166, (2016)284-294
- [36] Doo-Hee Han, Jun-Su Shin, Hong-Gye Sung, A detailed flame structure and burning velocity analysis of aluminum dust cloud combustion using the Eulerian-Lagrangien method, *Proc. Combust. Inst.*, 36, (2017)2299-2307
- [37] E. B. Washburn, J. A. Webb, M. W. Beckstead, The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with oxygen and carbon dioxide, *Combust. Flame*, 157, (2010)540-545
- [38] Amy L. Corcoran, Vern K. Hoffmann, Edward L. Dreizin, Aluminum particle combustion in turbulent flames, *Combust. Flame*, 160, (2013)718-724

- [39] Philippe Julien, James Vickery, Samuel Goroshin, Davis L. Frost, Jeffrey M. Bergthorson, Freely-propagating flames in aluminum dust clouds, *Combust. Flame*, 162, (2015)4241-4253
- [40] Peter Politzer, Pat Lane, M. Edward Grice, *Energetics of Aluminum Combustion*, *J. Phys. Chem. A*, 105, (2001)7473-7480
- [41] A. S. Sharipov, A. M. Starik, ELEMENTARY REACTIONS IN Al-AlO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> SYSTEM: THEORETICAL STUDY, *Advances in Nonequilibrium Processes*, (2014)17-22, A. M. Starik, S. M. Frolov, TORUS PRESS,
- [42] Vincente Baijot, Jean-Marie Duc  r  , Mehdi Djafari Rouhani, Carole Rossi, Alain Est  ve, Effect of temperature and O<sub>2</sub> pressure on the gaseous species produced during combustion of aluminum, *Chem. Phys. Lett.*, 649, (2016)88-91
- [43] Jingzhong Guo, John M. Goodings, Allan N. Hayhurst, What the main gas-phase species formed by aluminum when added to a premixed flame?, *Combust. Flame*, 150, (2007)127-136
- [44] Xiangrui Zou, Ningfei Wang, Lijuan Liao, Qingzhao Chu, Baolu Shi, Prediction of nano/micro aluminum particles ignition in oxygen atmosphere, *Fuel*, 266, (2020)16952
- [45] 湯浅 三郎, 金属の着火と燃焼の特性, *日本燃焼学会誌*, 45, (2003)152-163
- [46] Salil Mohan, Luc Furet, Edward L. Dreizin, Aluminum particle ignition in different oxidizing environments, *Combust. Flame*, 157, (2010)1356-1363
- [47] Robert J. Gill, Carlo Badiola, Edward L. Dreizin, Combustion times and emission profiles of micron-sized aluminum particles burning in different environments, *Combust. Flame*, 157, (2010)2015-2023
- [48] Amy Corcoran, Stefano Mercati, Hongqi Nie, Massimo Milani, Luca Montorsi, Edward L. Dreizin, Combustion of fine aluminum and magnesium powders in water, *Combust. Flame*, 160, (2013)2242-2250
- [49] Mirko Schoenitz, Chi-Mon Chen, Edward L. Dreizin, Oxidation of Aluminum Particles in the Presence of Water, *J. Phys. Chem. B*, 113, (2009)5136-5140
- [50] Wando Ki, Vladimir Shmelev, Sergey Finiakov, Yongho Cho, Woong-sup Yoon, Combustion of micro aluminum-water mixtures, *Combust. Flame*, 160, (2013)2990-2995
- [51] Dilip Srinivas Sundaram, Vigor Yang, Ying Huang, Grant A. Risha, Richard A. Yetter, Effects of particle size and pressure on combustion of nano-aluminum particles and liquid water, *Combust. Flame*, 160, (2013)2251-2259
- [52] G. A. Risha, S. F. Son, R. A. Yetter, V. Yang, B. C. Tappan, Combustion of nano-aluminum and liquid water, *Proc. Combust. Inst.*, 31, (2007)2029-2036

- [53] Richard A. Yetter, Grant A. Risha, Steven F. Son, Metal particle combustion and nanotechnology, *Proc. Combust. Inst.*, 32, (2009)1819-1838
- [54] Guoqiang Jian, Nicholas W. Piekielek, Michael R. Zachariah, Time-Resolved Mass Spectrometry of Nano-Al and Nano-Al/CuO Thermite under Rapid Heating: A Mechanistic Study, *J. Phys. Chem. C*, 116, (2012)26881-26887
- [55] Rohit J. Jacob, Boran Wei, Michael R. Zachariah, Quantifying the enhanced combustion characteristics of electrospray assembled aluminum mesoparticles, *Combust. Flame*, 167, (2016)472-480
- [56] Mark T. Swihart, Laurent Catoire, Benjamin Legrand, Iskender Gökalp, Claude Paillard, Rate constants for the homogeneous gas-phase Al/HCl combustion chemistry, *Combust. Flame*, 132, (2003)91-101
- [57] Sonia Álvarez-Barcia, Jesús R. Flores, A theoretical study of the dynamics of the Al + H<sub>2</sub>O reaction in the gas-phase, *Chem. Phys.*, 382, (2011)92-97
- [58] Alexander Sharipov, Nataliya Titova, Alexander Starik, Kinetics of Al + H<sub>2</sub>O Reaction: Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A*, 115, (2011)4476-4481
- [59] Yun-lan Sun, Yan Tian, Shu-fen Li, Theoretical Study on Reaction Mechanism of Aluminum-Water System, *Chin. J. Chem. Phys.*, 21, (2008)245-249
- [60] Alexander M. Starik, Pavel S. Kuleshov, Alexander S. Sharipov, Nataliya S. Titova, Chuen-Jinn Tsai, Numerical analysis of nanoaluminum combustion in steam, *Combust. Flame*, 161, (2014)1659-1667
- [61] A. M. Starik, A. M. Savel'v, N. S. Titova, Specific Features of Ignition and Combustion of Composite Fuels Containing Aluminum Nanoparticles (Review), *Combust. Explos. Shock Waves*, 51, (2015)197-222
- [62] Brian T. Bojko, Paul E. DesJardin, Ephraim B. Washburn, On modeling the diffusion to kinetically controlled burning limits of micron-sized aluminum particles, *Combust. Flame*, 161, (2014)3211-3221
- [63] Stany Gallier, Fabien Sibe, Olivier Orlandi, Combustion response of an aluminum droplet burning in air, *Proc. Combust. Inst.*, 33, (2011)1949-1956
- [64] Julien Glorian, Stany Gallier, Laurent Catoire, On the role of heterogeneous reactions in aluminum combustion, *Combust. Flame*, 168, (2016)378-392
- [65] Vladimir B. Storozhev, Alexander N. Yermakov, Effect of suboxides on dynamics of combustion of aluminum nanopowder in water vapor: Numerical estimate, *Combust. Flame*, 190, (2018)103-111
- [66] A. S. Sharipov, N. S. Titova, A. M. Starik, Evaluation of the reaction rate constants for the gas-phase Al-CH<sub>4</sub>-air combustion chemistry, *Combust. Theor. Model.*, 16, (2012)842-868

- [67] E. B. Washburn, J. N. Trivedi, L. Catoire, M. W. Beckstead, The Simulation of the Combustion of Micrometer-Sized Aluminum Particles with Steam, *Combust. Sci. Technol.*, 180, (2008)1502-1517
- [68] Song Wang, Salil Mohan, Edward L. Dreizin, Effect of flow conditions on burn rates of metal particles, *Combust. Flame*, 168, (2016)10-19
- [69] Alexandre Braconnier, Stany Gallier, Fabien Halter, Christian Chauveau, Aluminum combustion in CO<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> mixtures, *Proc. Combust. Inst.*, (2020)1-9
- [70] Rim Ben Moussa, Christophe Proust, Mohamed Guessasma, Khashayar Saleh, Jérôme Fortin, Physical mechanisms involved into the flame propagation process through aluminum dust-air clouds: A review, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 45, (2017)9-28
- [71] Jeffrey M. Bergthorson, Philippe Julien, Samuel Goroshin, Davis L. Frost, Comments on: "Combustion of nano-sized aluminum particles in steam: Numerical modeling", by V. B. Strozhev and A. N. Yermakov, *Combust. Flame*, 171, (2016)262-263
- [72] Edward L. Dreizin, Effect of surface tension on the temperature of burning metal droplets, *Combust. Flame*, 161, (2014)3263-3266
- [73] 三好 明, 燃焼化学の第一原理, 日本燃焼学会誌, 51,(2009)175-181
- [74] 三好 明, 燃焼化学反応モデリングへの誘い, 日本燃焼学会誌, 50,(2009)325-330
- [75] Batikan Koroglu, Scott Wagnon, Zurong Dai, Jonathan C. Crowhurst, Michael R. Armstrong, David Weisz, Marco Mehl, Joseph M. Zaug, Harry B. Radosky, Timothy P. Rose, Gas Phase Chemical Evolution of Uranium, Aluminum, and Iron Oxides, *Sci. Rep.*, 8, 10451 (2018)
- [76] Rezvani Chitsazi, Jeffrey D. Veals, Yi Shi, Tommy Sewell, Correlated Molecular Orbital Theory Study of the Al + CO<sub>2</sub> Reaction, *J. Phys. Chem. A*, 122, (2018)859-868
- [77] Sonia Álvarez-Barcia, Jesús R. Flores, A high-accuracy theoretical study of the AlOH<sub>2</sub> system, *Chem. Phys. Lett.*, 470, (2009)196-202
- [78] M. A. Trunov, M. Schoenitz, E. L. Dreizin, Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles, *Combust. Theor. Model.*, 10, (2006)603-623
- [79] E. L. Dreizin, D. J. Allen, N. G. Glumac, Depression of melting point for protective aluminum oxide films, *Chem. Phys. Lett.*, 618, (2015)63-65
- [80] V. V. Karasev, A. A. Onischuk, O. G. Glotov, A. M. Baklanov, A. G. Maryasov, V. E. Zarko, V. N. Panifilov, A. I. Levykin, K. K. Sabelfeld, Formation of charged aggregates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air, *Combust. Flame*, 138, (2004)40-54

- [81] Yongjun Liang, Merrill W. Beckstead, Numerical simulation of unsteady, single aluminum particle combustion in air, 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, AIAA 98-3825, (1998)
- [82] Michael Soo, Philippe Julien, Samuel Goroshin, Jeffrey M. Bergthorson, David L. Frost, Stabilized flames in hybrid aluminum-methane-air mixtures, *Proc. Combust. Inst.*, 34, (2013)2213-2220
- [83] Juan Carlos Gómez Martín, Shane M. Daly, James S. A. Brooke, John M. C. Plane, Absorption cross sections and kinetics of formation of AlO at 298 K, *Chem. Phys. Lett.*, 675, (2017)56-62
- [84] Sébastien D. Le Picard, André Canosa, Daniel Travers, Delphine Chastaing, Bertrand R. Rowe, Thierry Stoecklin, Experimental and Theoretical Kinetics for the Reaction of Al with O<sub>2</sub> at Temperatures between 23 and 295 K, *J. Phys. Chem. A*, 101, (1997)9988-9992
- [85] Donald F. Rogowski, Andrew J. English, Arthur Fontijn, A High-Temperature Fast-Flow Reactor Kinetics Study of the Reaction  $\text{AlO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{CO}$ . Thermochemical Implications, *J. Chem. Phys.*, 90, (1986)1688-1691
- [86] David P. Belyung, Arthur Fontijn, The AlO + O<sub>2</sub> Reaction System over a Wide Temperature Range, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995)12225-12230
- [87] LEI LIU LEIMIN DENG, LISHA FAN, XI HUANG, YAO LU, XIAOKANG SHEN, LAN JIANG, JEAN FRANÇOIS SILVAN, YONGFENG LU, Time-resolved resonance fluorescence spectroscopy for study of chemical reactions in laser-induced plasmas, *Opt. Express*, 25, (2017)27000-27007
- [88] Aleksandar G. Slavejkov, Clyde T. Stanton, Arthur Fontijn, High-Temperature Fast-Flow Reactor Kinetics Studies of the Reactions of AlO with Cl<sub>2</sub> and HCl over Wide Temperature Ranges, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990)3347-3352
- [89] Donald F. Rogowski, Paul Marshall, Arthur Fontijn, High-Temperature Fast-Flow Reactor Kinetics Studies of the Reactions of Al with Cl<sub>2</sub>, Al with HCl, and AlCl with Cl<sub>2</sub> over Wide Temperature Ranges, *J. Phys. Chem.*, 93, (1989)1118-1123
- [90] David P. Belyung, Arthur Fontijn, Paul Marshall, Gas-Phase Reactions between Hydrocarbons and Metal Oxides: The AlO + CH<sub>4</sub> Reaction from 590 to 1380 K, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993)3456-3459
- [91] Donald F. ROGOWSKI, ARTHUR FONTIJN, AN HT FFR KINETICS STUDY OF THE REACTION BETWEEN AlCl AND CO<sub>2</sub> FROM 1175 K to 1775 K, *Chem. Phys. Lett.*, 132, (1986)413-416
- [92] Xinxing Zhang, Haopeng Wang, Gerd Ganteför, Bryan W. Eichhorn, Kit Bowen, Reactions of both aluminum hydride cluster anions and boron aluminum hydride

- cluster anions with oxygen: Anionic products, *Int. J. Mass Spectrom.*, 404,(2016)24-28
- [93] Masashi Arakawa, Kei Kohara, Akira Terasaki, Reaction of Aluminum Cluster Cation with a Mixture of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Gases: Formation of Hydrated-Alumina Clusters, *J. Phys. Chem. C*, 119, (2015)10981-10986
- [94] A. L. Khomkin, A. S. Shumikhin, Cluster model of aluminum dense vapor plasma, *Eur. Phys. J. D*, 54, (2009)493-497
- [95] D. Reignier, T. Stoecklin, S. D. Le Picard, A. Canosa, B. R. Rowe, Rate constant calculations for atom-diatom reaction involving an open-shell atom and a molecule in a  $\Sigma$  electronic state Application to the reaction  $\text{Al}(^2\text{P}_{1/2, 3/2}) + \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{AlO}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P}_{2, 1, 0})$ , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, (1998)1681-1686
- [96] 本間 健二, 気相遷移原子の反応ダイナミクス: 化学反応研究のフロンティアをどこに求めるのか, *Mol. Sci.*, 2, (2008)1-6
- [97] Serge A. Krasnokutski, Friedrich Huisken, Low-Temperature Chemistry in Helium Droplets: Reactions of Aluminum Atoms with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem. A*, 115, (2011)7120-7126
- [98] Sonia Álvarez-Barcia, Jesús R. Flores, Can alumina particles be formed from Al hydroxide in the circumstellar media? A first-principles chemical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, (2016)6103-6112
- [99] Alexander M. Savel'ev, Alexander M. Starik, The formation of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> clusters as a probable mechanism of aluminum oxide nucleation during the combustion of aluminized fuels: Numerical analysis, *Combust. Flame*, 196, (2018)223-236
- [100] Zhi Sun, Kevin B. Moore III, Henry F. Schaefer III, Communication: The Al + CO<sub>2</sub> → AlO + CO reaction: Experiment vs. theory, *J. Chem. Phys.*, 147, (2017)171101
- [101] 八島 正明, 小野 真理子, 鷹屋 光俊, 芹田 富美雄, 金属粉の火災・爆発で生成する粒子状物質の大きさ, 労働安全衛生総合研究所特別研究報告, 40, (2010)19-26
- [102] Laurent Catoire, Jean-François Legendre, Marc Giraud, Kinetic Model for Aluminum-Sensitized Ram Accelerator Combustion, *J. Propuls. Power*, 19, (2003)196-202
- [103] Rene Francisco Boschi Gonçalves, Koshun Iha, José Atílio Fritz Fidel Rocco, Combustion Modeling of Aluminum Incorporated in Low-Explosive Formulations such as Solid Propellant, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 5, (2013)287-292
- [104] 小口 達夫, 大規模量子科学計算がもたらす燃焼反応モデリングの可能性, 日本燃焼学会誌, 54,(2012)147-157
- [105] 土井 謙太郎, 坂本 俊夫, 毎田 憲亮, 立花 明知, 密度汎関数法による化学反応計算の概説, 真空, 49, (2006)514-519

- [106] James B. Foresman, Aileen Frisch, 田崎 健三(訳), 電子構造論による化学の探求, ガウシアン社, (1998)
- [107] 古賀 伸明, 理論計算法の最近の話題-密度汎関数法と Integrated MO+MM 法, 有機合成化学協会誌, 55, (1997)480-486
- [108] 小林 正人, Hartree-Fock(-Roothaan)法のエッセンス, フロンティア, 2, (2019)5-20
- [109] 小口 達夫, 量子科学計算から燃焼反応機構への道標-理論化学的手法の現状と将来-, 日本燃焼学会誌, 51, (2009)182-191
- [110] 三好 明, 燃焼の反応機構と反応素過程-(2)反応速度定数, 日本燃焼学会誌, 60, (2018)112-121
- [111] A. Miyoshi, Chemkin-II 利用方法, [http://akrmys.com/public/chemkin/CKm\\_index.html](http://akrmys.com/public/chemkin/CKm_index.html), ja
- [112] Joel H. Ferziger, Milovan Perić, 小林 敏雄(訳), 谷口 伸行(訳), 坪倉 誠(訳), コンピュータによる流体力学, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社(2003)
- [113] 社団法人日本機械学会, 燃焼の数値計算, 丸善株式会社, (2001)
- [114] 山本 誠, RANS モデルの過去・現在・未来, ながれ, 35, (2016)215-220
- [115] 松尾 裕一, 航空 RANS 解析で使われる乱流モデルの特性評価, ながれ, 35, (2016)237-245
- [116] 福本 一生, 大上 芳文, 詳細化学反応式を簡略化するための平衡法と渦消散コンセプトモデルを組み合わせた乱流拡散燃焼モデル(H<sub>2</sub>-air 乱流拡散火炎への適用), 日本伝熱学会論文集, 17, (2009)133-145
- [117] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [118] Software to optimize reaction paths along the user's expected ones, HPC Systems Inc., <http://www.hpc.co.jp/chem/react1.html> (written in Japanese).
- [119] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, Nudged Elastic Band Method for Finding

- Minimum Energy Paths of Transitions, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, Ed. B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker, 385 (World Scientific, 1998); G. Henkelman and H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113, 9978 (2000).
- [120] A. Miyoshi, GPOP rev. 2013.07.15m10, available at: <http://akrmys.com/gpop/>
- [121] A. Miyoshi, SSUMES rev. 2018.06.14m5, available at: <http://akrmys.com/ssumes/>
- [122] ANSYS® Chemkin-Pro 17.2, Reaction Design: San Diego, 2011.
- [123] 小林 敏雄, コンピュータシミュレーションの課題と動向-原理から現場へ-, 第二十三回鉄道総研講演会, (2010)
- [124] 前田 隼哉, アルミニウムの高温酸化反応機構に関する理論的研究, 豊橋技術科学大学院修士論文(2016)
- [125] 湯浅 三郎, 二酸化炭素を酸化剤とする燃焼: 火星大気推進機関の可能性, エネルギー・資源, 14, (1993)28-37
- [126] Akira Matsugi, Modeling third-body effects in the thermal decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Combust. Flame*, 225, (2021)444-452
- [127] A. Miyoshi, KUCRS software library, revision 20110107m14, available from the author. See the web: <http://akrmys.com/KUCRS/> for update information.
- [128] 吉田 明彦, 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 公益社団法人 日本化学会, 丸善出版株式会社(2004)
- [129] Julien Lam, David Amans, Christophe Dujardin, Gilles Ledoux, Abdul-Rahman Allouche, Atomistic Mechanisms for the Nucleation of Aluminum Oxide Nanoparticles, *J. Phys. Chem. A*, 119, (2015)8944-8949
- [130] Paul Marshall, Peter B. O'Connor, Wai-To Chan, Peter V. Kristof, John D. Goddard, Reactions of boron and aluminum atoms with small molecules, *Gas Phase Metal Reactions*, (1992)147-177 Arthur Fontijn, Elsevier B. V.
- [131] Zhenwen Fu, George W. Lemire, Gregory A. Bishea, Michael D. Morse, Spectroscopy and electronic structure of jet-cooled Al<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.*, 93, (1990)8420-8441
- [132] Stephen R. Langhoff, Charles W. Bauschlicher Jr., Theoretical study of the spectroscopy of Al<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.*, 92, (1990)1879-1886
- [133] Gregory A. Poskrebyshev, Re-evaluation of the standard thermochemical properties of the Al<sub>2</sub> cluster on the basis of CBS thermochemistry of isogyric reactions and correlation dependencies, *Comput. Theor. Chem.*, 1130, (2018)24-32
- [134] Valéria O. Kiohara, Edson F. V. Carvalho, Carlos W. A. Paschoal, Francisco B. C. Machado, Orlando Roberto-Neto, DFT and CCSD(T) electronic properties and

- structures of aluminum clusters:  $Al_n^x$  ( $n = 1-9$ ,  $x = 0, \pm 1$ ), Chem. Phys. Lett., 568-569, (2013)42-48
- [135] Justin M. Turney, Levent Sari, Yukio Yamaguchi, Henry F. Schaefer III, The singlet electronic ground state isomers of dialuminum monoxide:  $AlOAl$ ,  $AlAlO$ , and the transition state connecting them, J. Chem. Phys., 122, (2005)094304
- [136] Majher Ibna Mannan Sarker, Chang-Seop Kim, Cheol Ho Choi, Ground and excited states of  $Al_2O_2$  and its anion, Chem. Phys. Lett., 411, (2005)297-301
- [137] Edet F. Archibong, Alain St-Amant, Molecular Structure of the  $AlO_2$  Dimer,  $Al_2O_4$ , J. Phys. Chem. A, 102, (1998)6877-6882
- [138] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, August 1997 Release (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
- [139] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids 5th ed., McGRAW-HILL, (2001)
- [140] Roger A. Svehla, Transport coefficients for the NASA Lewis Chemical Equilibrium Program, NASA Technical Memorandum 4647, (1995)
- [141] Hai Wang, Michael Frenklach, Transport Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Flame Modeling, Combust. Flame, 96, (1994)163-170
- [142] Shogo Sakai, Theoretical Studies on the Chemical Reaction Mechanisms of an Al Atom with the  $CO_2$  Molecule, J. Phys. Chem., 96, (1992)131-135
- [143] Se Li, Kurt W. Sattelmeyer, Yukio Yamaguchi, Henry F. Schaefer III, Characterization of the three lowest-lying singlet electronic states of  $AlOH$ , J. Chem. Phys., 119, 12830(2003)
- [144] Rafael Añez, Paola Alejos, Anibal Sierraalta,  $HAl(OH)_2$  molecular structures and reaction paths. Post-Hartree Fock, DFT calculations and infrared spectroscopic, Comput. Theor. Chem., 1060, (2015)31-35
- [145] R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. DixonLewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, Ola Adigun, TRANSPORT: A SOFTWARE PACKAGE FOR THE EVALUATION OF GAS-PHASE, MULTICOMPONENT TRANSPORT PROPERTIES CHEMKIN Collection, Release 3.6, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (2000)



## 謝辞

本論文の執筆に際し、コロナ禍に見舞われたにもかかわらず多くの方々より御指導、御支援をいただきました。心より感謝申し上げます。

主指導教員である豊橋技術科学大学 応用化学・生命工学専攻 反応エネルギー工学研究室 小口 達夫 准教授には長きにわたって懇切丁寧な御指導をいただきました。本研究をまとめあげ成果物として世に送り出すことができたのは、ひとえに先生の御尽力の賜物に他なりません。2014年2月から7年強の間、まったくの素人を快く受け入れていただいたうえに片時も欠かさず親身になって相談にのっていただきました。心より感謝し深く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、同専攻 機能触媒システム工学研究室 水嶋 生智 教授ならびに同専攻 反応性プラズマ科学研究室 高島 和則 教授には数々の有益なアドバイスと御指導を賜りました。ここに深く御礼申し上げます。

反応エネルギー工学研究室修了生 前田 隼哉氏には2015年1月～2017年3月に渡って本論文の根幹を共に構築していただきました。心より感謝いたします。

また、勤務先であるデンカ株式会社には博士課程進学を御快諾いただき、勤務と研究の両立に御理解をいただきました。心より感謝し御礼申し上げます。特に、本研究を遂行する環境を整えてくださり、また数限りない議論から様々な御助言をくださった同社 第四製造部 佐々木 修治 課長、および同社 生産技術部 加藤 崇典 GLならびに門田 健次 GLには深く御礼申し上げます。

最後に、長年温かく見守り続けてくれた家族には心から感謝しています。本成果を届けることが少しでも恩返しになれば幸いです。

2021年03月

佐場 雅俊



## 付録

付録 1 計算に用いた各化学種の原子座標：「40-付録 1-分子データ.pdf」参照

付録 2 構築した詳細化学反応モデル：「50-付録 2-詳細化学反応モデル.pdf」参照

※豊橋技術科学大学学術機関リポジトリに掲載

URL: <https://repo.lib.tut.ac.jp/>